

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |  |    |   |
|--|--|----|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation :<br><br>Nicht klassifiziert  |  | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/00600</b> ✓<br><br>(43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum: 9. Januar 1997 (09.01.97)  |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03756<br>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1996 (26.08.96)<br><br>(30) Prioritätsdaten:<br>195 32 408.0 1. September 1995 (01.09.95) DE<br><br>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-<br>TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen<br>(DE).<br><br>(72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Frank<br>[DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE).<br>SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse<br>1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz<br>[DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal<br>(DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm<br>6, D-68163 Mannheim (DE).<br><br>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>D-67056 Ludwigshafen (DE).  |  |    | (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent<br>(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,<br>MC, NL, PT, SE).<br><br>Veröffentlicht<br>Vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2(a) zugelassenen<br>Frist auf Antrag des Anmelders.<br>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu<br>veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.<br>Ohne Klassifikation; Bezeichnung und Zusammenfassung<br>von der Internationalen Recherchenbehörde nicht überprüft. |
| (54) Title: POLYMERIZABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS<br><br>(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN<br><br>(57) Abstract<br><br>The invention concerns polymerizable liquid-crystalline compounds of the general formula (I) $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ in which the variables have the following meanings: $Z^1, Z^2$ are radicals with reactive groups which can bring about polymerization; $Y^1 - Y^4$ are a chemical single bond, oxygen, sulphur, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-, at least one of the groups $Y^3$ and $Y^4$ meaning -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-; $A^1, A^2$ are $C_2-C_{30}$ spacers in which the carbon chain can be interrupted by oxygen in the ether function, sulphur in the thioetherfunction or by non-adjacent imino or $C_1-C_4$ alkylimino groups; M is a mesogenic group; and R is $C_1-C_4$ alkyl. The compounds and compositions containing them are distinguished by advantageous liquid-crystalline phase temperature ranges and can be used in optical display units and cholesteric liquid-crystalline colouring agents.<br><br>(57) Zusammenfassung<br><br>Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel (I): $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ , in der die Variablen folgende Bedeutung haben: $Z^1, Z^2$ Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann, $Y^1 - Y^4$ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen $Y^3$ und $Y^4$ -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet. $A^1, A^2$ Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, M eine mesogene Gruppe, R $C_1-C_4$ -Alkyl. Die Verbindungen und Zusammensetzungen, welche diese enthalten, zeichnen sich durch günstige flüssigkristalline Phasentemperaturbereiche aus und können in optischen Anzeigegeräten und in cholesterisch flüssigkristallinen Farbmitteln verwendet werden. |  |    |   |

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

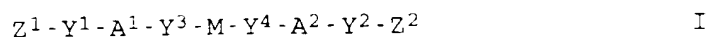
|           |                          |           |  |           |                          |
|-----------|--------------------------|-----------|--|-----------|--------------------------|
| <b>AM</b> | Armenia                  | <b>GB</b> | United Kingdom                           | <b>MW</b> | Malawi                   |
| <b>AT</b> | Austria                  | <b>GE</b> | Georgia                                  | <b>MX</b> | Mexico                   |
| <b>AU</b> | Australia                | <b>GN</b> | Guinea                                   | <b>NE</b> | Niger                    |
| <b>BB</b> | Barbados                 | <b>GR</b> | Greece                                   | <b>NL</b> | Netherlands              |
| <b>BE</b> | Belgium                  | <b>HU</b> | Hungary                                  | <b>NO</b> | Norway                   |
| <b>BF</b> | Burkina Faso             | <b>IE</b> | Ireland                                  | <b>NZ</b> | New Zealand              |
| <b>BG</b> | Bulgaria                 | <b>IT</b> | Italy                                    | <b>PL</b> | Poland                   |
| <b>BJ</b> | Benin                    | <b>JP</b> | Japan                                    | <b>PT</b> | Portugal                 |
| <b>BR</b> | Brazil                   | <b>KE</b> | Kenya                                    | <b>RO</b> | Romania                  |
| <b>BY</b> | Belarus                  | <b>KG</b> | Kyrgystan                                | <b>RU</b> | Russian Federation       |
| <b>CA</b> | Canada                   | <b>KP</b> | Democratic People's Republic<br>of Korea | <b>SD</b> | Sudan                    |
| <b>CF</b> | Central African Republic | <b>KR</b> | Republic of Korea                        | <b>SE</b> | Sweden                   |
| <b>CG</b> | Congo                    | <b>KZ</b> | Kazakhstan                               | <b>SG</b> | Singapore                |
| <b>CH</b> | Switzerland              | <b>LI</b> | Liechtenstein                            | <b>SI</b> | Slovenia                 |
| <b>CI</b> | Côte d'Ivoire            | <b>LU</b> | Luxembourg                               | <b>SK</b> | Slovakia                 |
| <b>CM</b> | Cameroon                 | <b>LV</b> | Latvia                                   | <b>SN</b> | Senegal                  |
| <b>CO</b> | Colombia                 | <b>LT</b> | Lithuania                                |           |                          |
| <b>CR</b> | Costa Rica               | <b>MC</b> | Monaco                                   | <b>PK</b> | Pakistan                 |
| <b>DE</b> | Germany                  | <b>MD</b> | Republic of Moldova                      | <b>TT</b> | Trinidad and Tobago      |
| <b>DK</b> | Denmark                  | <b>MG</b> | Madagascar                               | <b>UA</b> | Ukraine                  |
| <b>EE</b> | Estonia                  | <b>ML</b> | Mali                                     | <b>UG</b> | Uganda                   |
| <b>ES</b> | Spain                    | <b>MN</b> | Mongolia                                 | <b>US</b> | United States of America |
| <b>FI</b> | Finland                  | <b>MR</b> | Mauritania                               | <b>UZ</b> | Uzbekistan               |
| <b>FR</b> | France                   |           |  | <b>VN</b> | Viet Nam                 |
| <b>GA</b> | Gabon                    |           |  |           |                          |

## Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I



10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$Z^1, Z^2$  Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

15

$Y^1 - Y^4$  chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel,  $-O-CO-$ ,  $CO-O-$ ,  $O-CO-O-$ ,  $-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-$ ,  $-O-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-O-$  oder  $-NR-CO-NR$ , wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$   $-O-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-O-$  oder  $-NR-CO-NR-$  bedeutet.

20

$A^1, A^2$  Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

25

M eine mesogene Gruppe,

R  $C_1-C_4$ -Alkyl.

30

Weiterhin betrifft die Erfindung Flüssigkristallzusammensetzungen, welche diese Verbindungen und ggf. eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen, Verfahren

35 zur Beschichtung von Substraten mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen sowie die Verwendung der Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen für die Herstellung optischer Anzeigegeräte, als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel sowie Pigmente, erhältlich durch

40 Polymerisation der Flüssigkristallzusammensetzungen und anschließendes Zerkleinern.

45 Ein flüssigkristallines Material, das durch diese Zusammensetzungen durchlaufen dabei eine flüssigkristalline Phase, in welcher die Moleküle zwar beweglich sind, die Molekülachsen jedoch eine

geordnete Struktur ausbilden. Gestreckte Moleküle bilden oft nematische flüssigkristalline Phasen, die durch eine Orientierungsfernordnung durch Parallellagerung der Moleküllängsachsen gekennzeichnet sind. Enthält eine derartige nematische Phase 5 chirale Verbindungen, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, welche durch eine helixartige Überstruktur der Moleküllängsachsen gekennzeichnet ist. Die chirale Verbindung kann dabei die flüssigkristalline Verbindung selbst sein, oder sie kann als chiraler Dotierstoff einer nematischen flüssigkristallinen Phase 10 zugesetzt sein.

Flüssigkristalline Materialien weisen bemerkenswerte optische Eigenschaften auf, die auf ihrem anisotropen Ordnungszustand beruhen. Der flüssigkristalline Ordnungszustand tritt jedoch 15 nur in einem begrenzten Temperaturbereich auf. Oft liegt der Temperaturbereich, in dem flüssigkristalline Phasen auftreten, weit oberhalb der gewünschten Anwendungstemperatur oder erstreckt sich nur über ein kleines Temperaturintervall.

20 Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die für die Materialeigenschaften erwünschten Ordnungsstrukturen auch im festen Zustand zu erhalten und zu fixieren. Neben glasartigem Erstarren beim Abkühlen aus dem flüssigkristallinen Zustand besteht die Möglichkeit des Einpolymerisierens in polymere Netzwerke oder, für den 25 Fall, daß die flüssigkristallinen Verbindungen polymerisierbare Gruppen enthalten, der Polymerisation der flüssigkristallinen Verbindungen selbst.

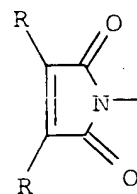
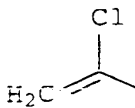
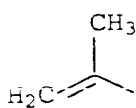
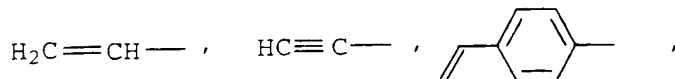
Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen sind beispielsweise in der EP-A 261 712 und den Schriften WO 93/05436, 30 WO 95/24453, WO 95/24454 und WO 95/24455 beschrieben. Diese Verbindungen weisen in polymerer Form meist die erforderlichen mechanischen Stabilitäten auf, lassen jedoch hinsichtlich der Temperaturhöhe ihrer flüssigkristallinen Phasen sowie der Temperaturbreite dieser Phasen teilweise zu wünschen übrig. 35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen bereitzustellen, welche niedrige flüssigkristalline 40 Phasentemperaturen, breite flüssigkristalline Phasenbereiche sowie, im polymeren Zustand, eine gute mechanische Festigkeit und Fixierung des flüssigkristallinen Ordnungszustandes auf-

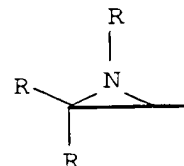
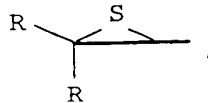
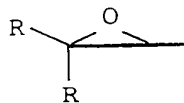
Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen und diese enthaltende Flüssigkristallzusammensetzungen gefunden.

5 Unter Polymerisation werden hierbei alle Aufbaureaktionen von Polymeren verstanden, also Additionspolymerisationen als Kettenreaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie Kondensationspolymerisationen.

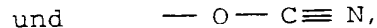
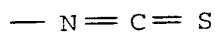
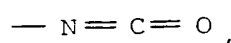
10 Bevorzugte Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  sind



20



25



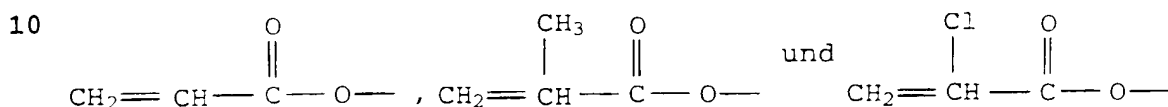
wobei die Reste R für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen und gleich oder ver-  
30 schieden sein können.

Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Verbindungen mit Epoxid-, Thiiran-, Aziridin-, Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die zwei oder mehr dieser komplementären

4. Von Gruppen, die mindestens zwei von drei Reaktivitäten thermoplastischem Charakter. Enthalten die Verbindungen mehr als zwei reaktive Gruppen, so entstehen vernetzte Polymere, die

mechanisch besonders stabil sind. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol.

- 5 Bevorzugte polymerisierbare Gruppen  $Z^1$  und  $Z^2$  sind diejenigen, die der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, also besonders die olefinisch ungesättigten Gruppen, und unter diesen haben in Kombination mit  $Y^1$  bzw.  $Y^2$  die Gruppen



besondere Bedeutung.

15

Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Molekülteile  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ , M und X sind über Brückenglieder  $Y^1 - Y^4$  wie -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -NR-CO-NR- oder auch über eine direkte

- 20 Bindung miteinander verknüpft, wobei mindestens eine Verknüpfung des Spacers  $A^1$  bzw.  $A^2$  mit der mesogenen Gruppe durch eine Carbonatgruppe (-OCO-), eine Carbamatgruppe (-O-CO-NR- oder -NR-CO-O-) oder eine Harnstoffgruppe (-NR-CO-NR-) erfolgt.

Chirale polymerisierbare Verbindungen mit einer dieser Gruppen

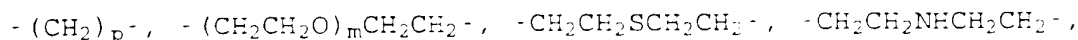
- 25 haben die vorteilhafte Eigenschaft besonders niedriger Phasenumwandlungstemperaturen und breiter Phasenbereiche und sind somit für Anwendungen bei Raumtemperatur besonders geeignet. Dies trifft besonders für die Carbonatgruppe zu.

- 30 Als Spacer  $A^1$  und  $A^2$  kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder

- 35 Imino- oder Alkyliminogruppen wie Methyliminogruppen unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

40



wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen.

5 Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia



in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder hetero-cyclische Reste,

Y<sup>5</sup> Brückenglieder gemäß der Definition für Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-O-;

15

-O-CH<sub>2</sub>-; -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,

r 0, 1, 2 oder 3.

wobei die Reste T und Y<sup>5</sup> im Falle r > 0 gleich oder verschieden

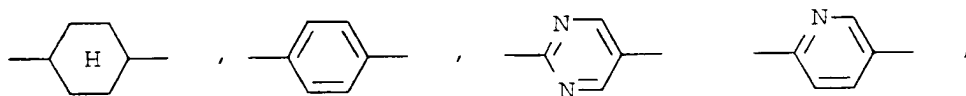
20 sein können.

Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

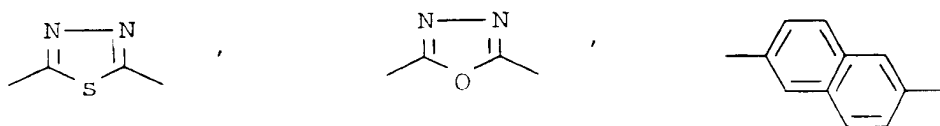
Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy

25 oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

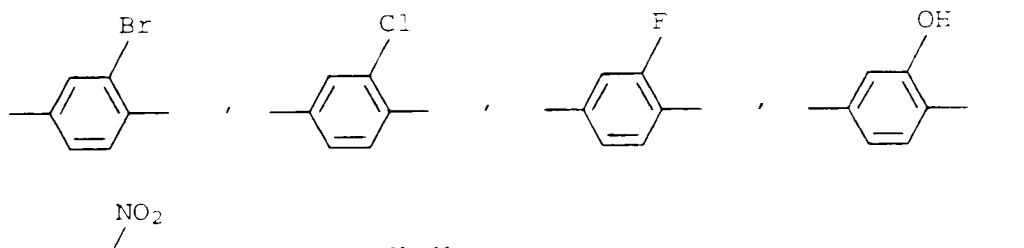
30



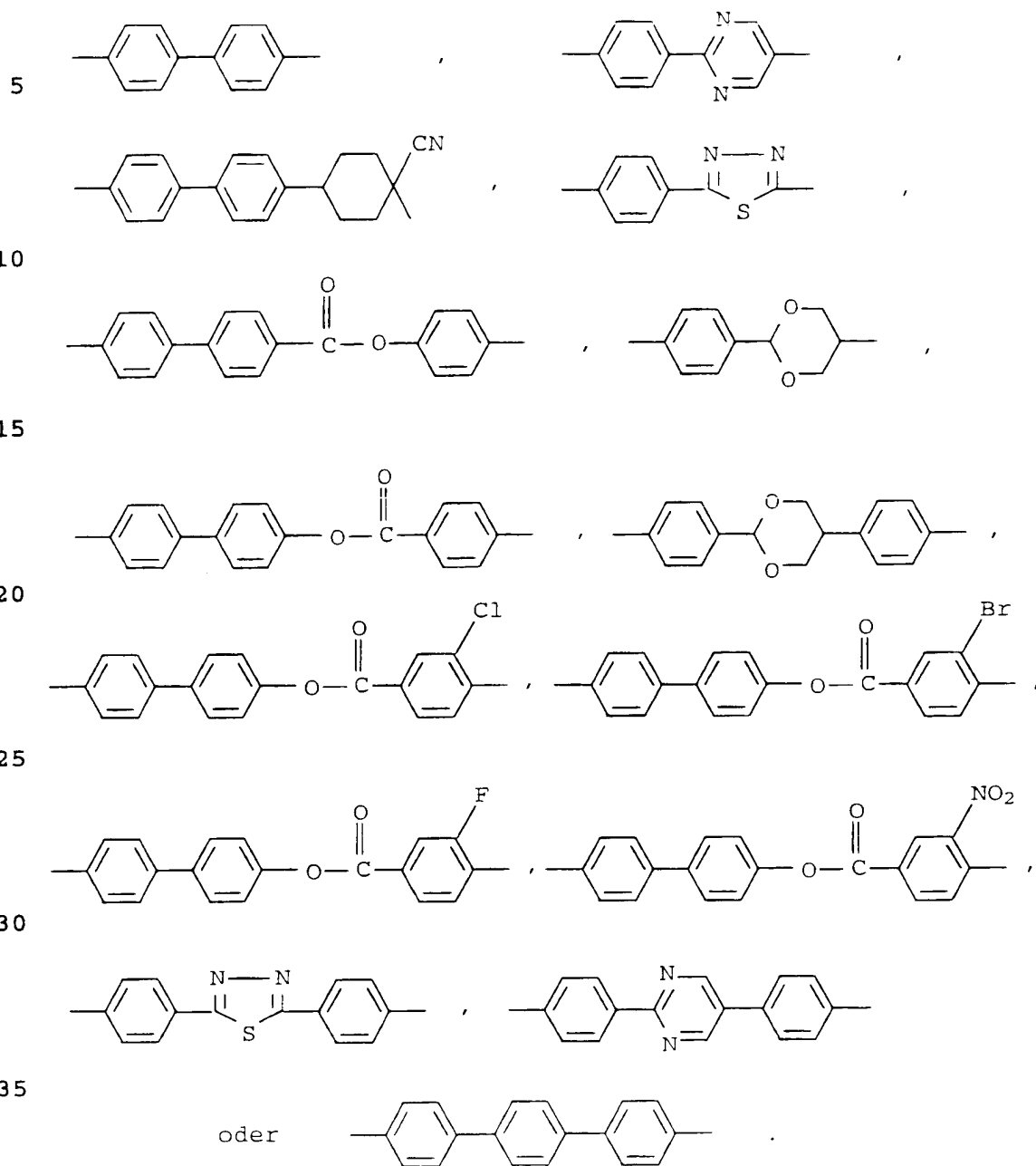
35



40



Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z.B.:

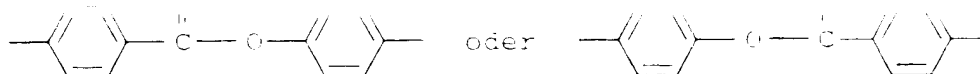


Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln

40



45



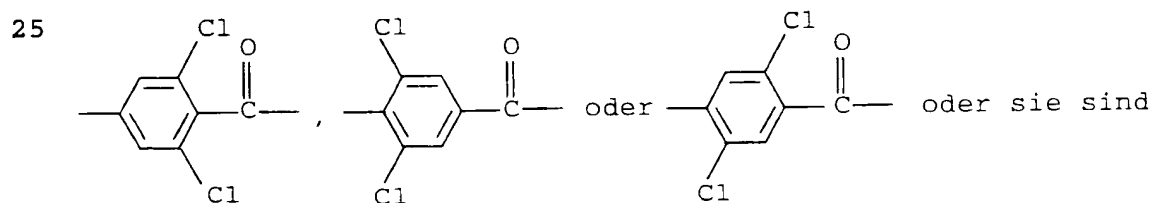
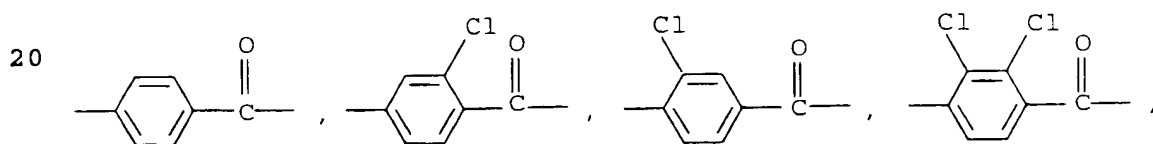


wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

$C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Mono-alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurz-kettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

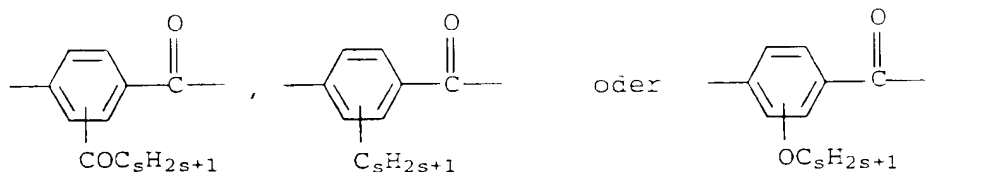
Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M haben vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:



30

analog mit F, Br,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ , CHO,  $COCH_3$ ,  $OCOCH_3$  oder CN anstelle von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen

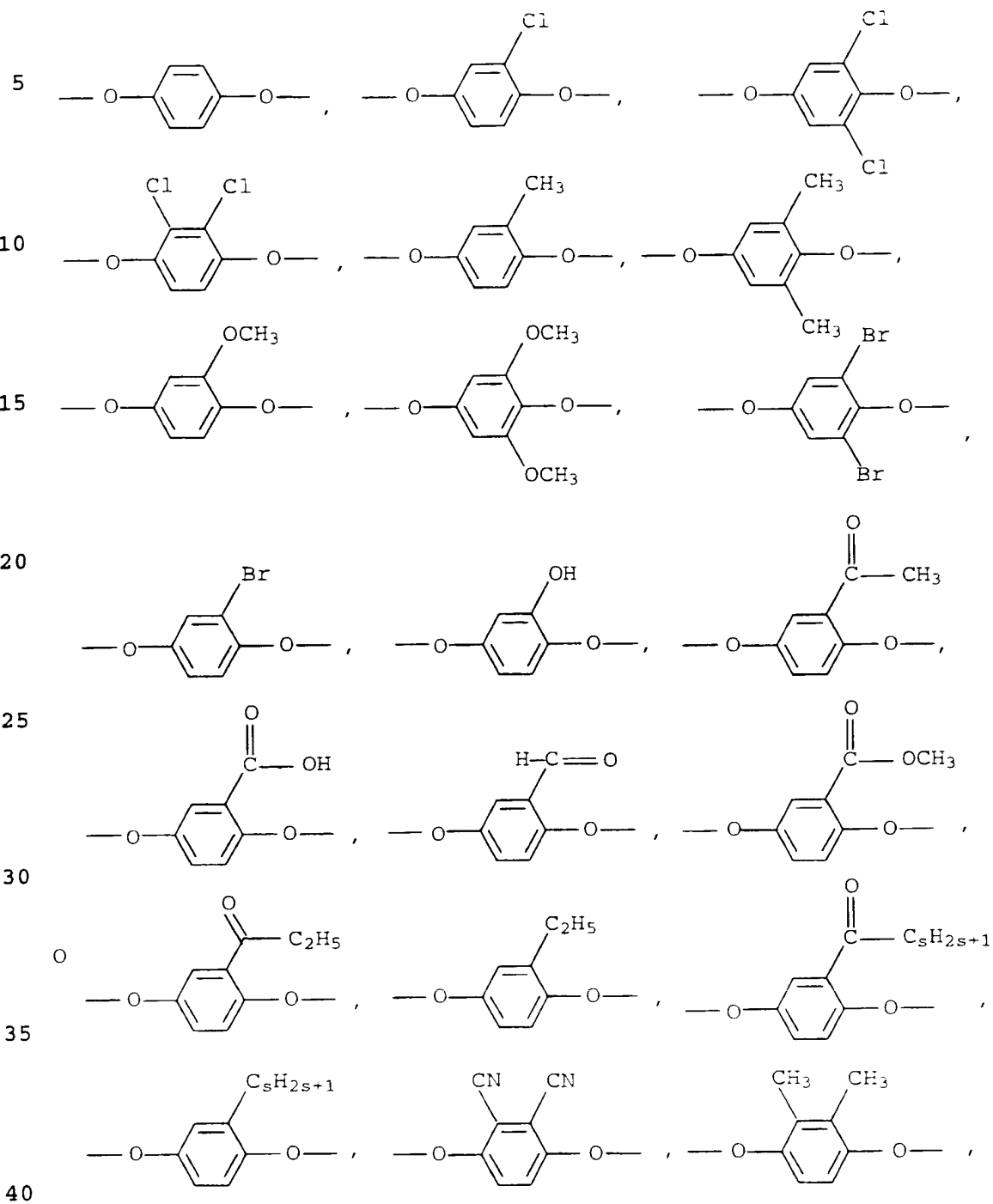
35



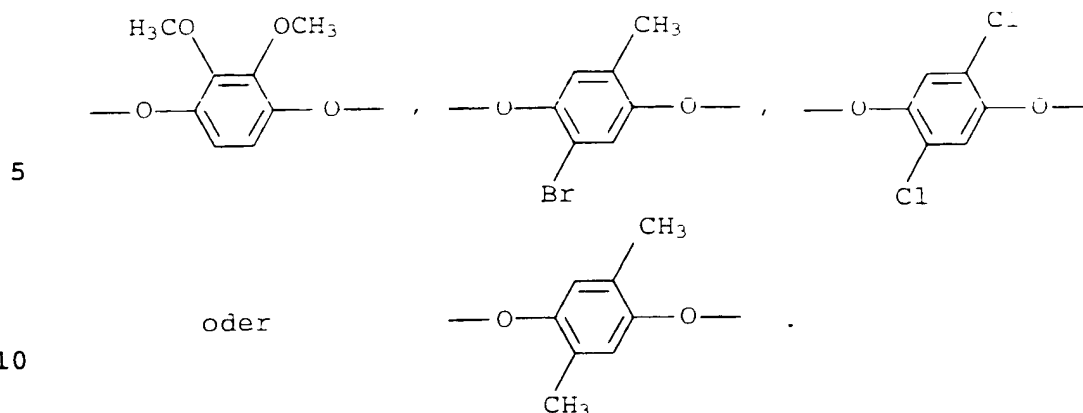
40

zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind



9



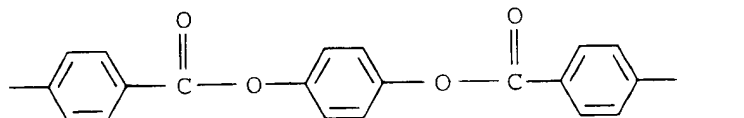
Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen I sind auch solche, in denen die Restepaare  $Z^1$  und  $Z^2$ ,  $Y^1$  und  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  sowie  $A^1$  und  $A^2$  jeweils gleich sind.

Für technische Anwendungen, beispielsweise im Druckbereich, ist oft die Einstellung einer gewünschten Viskosität von Bedeutung.

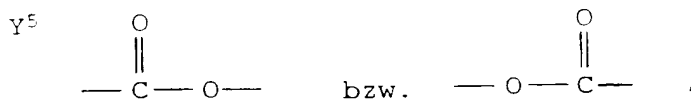
20 Von den erfindungsgemäßen Verbindungen I können daher u.a. zu diesem Zweck auch Mischungen hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegenüber den reinen Mischungs-  
komponenten reduzierte Viskosität und haben in der Regel  
niedrigere flüssigkristalline Phasentemperaturen, so daß sie  
25 teilweise für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet sind.


In den Mischungen der erfindungsgemäßen Verbindungen können nicht nur z.B. "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen substituierte, mesogene Gruppen M der Formel

30



35 hierbei bedeuten in Formel Ia

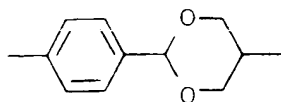


T drei gleiche Reste  (für den unsubstituierten Fall),

10

als Molekülfragmente auftreten, sondern z.B. auch "Zweikernringe" Gruppen M der Formeln

5



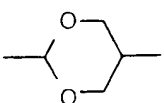
worin in Formel Ia zu setzen ist für

10

$Y^5$  eine chemische Einfachbindung,

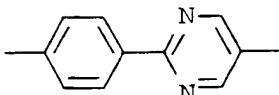
T unterschiedliche Reste  (ungesättigt isocyclisch)

15

und  (gesättigt heterocyclisch),

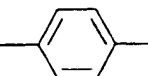
r gleich 1,

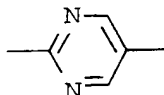
20

oder , worin in Formel Ia bedeuten

$Y^5$  eine chemische Einfachbindung,

25

T unterschiedliche Reste  (ungesättigt isocyclisch)

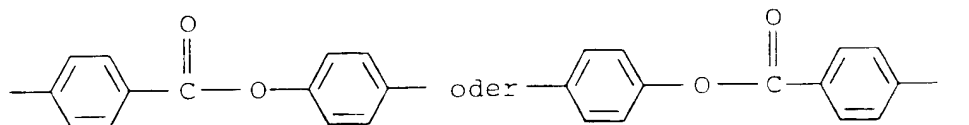
und  (ungesättigt heterocyclisch),

30

r gleich 1.

Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

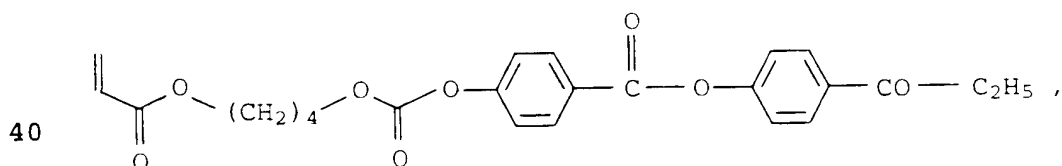
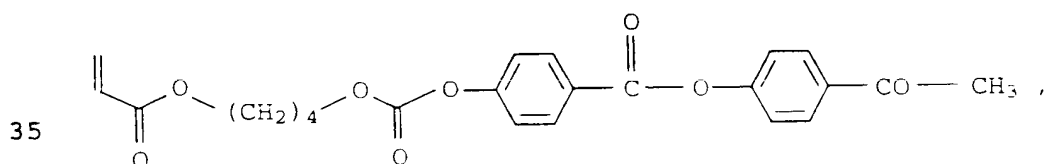
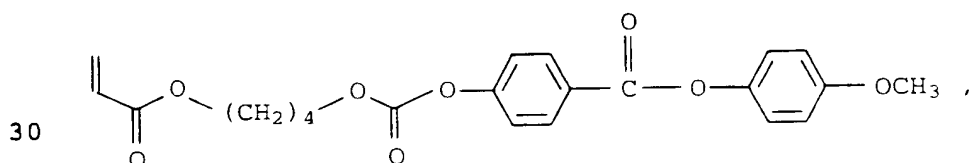
35



40 welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

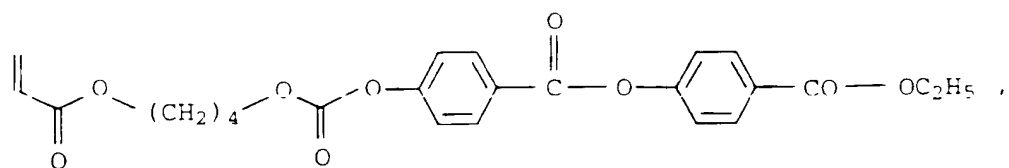
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $Z^3$       Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
- $Y^6 - Y^8$       chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel,  $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-$ ,  $-O-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-O-$  oder  $-NR-CO-NR-$ , wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^7$  und  $Y^8$   $-O-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-O$  oder  $-NR-CO-NR-$  bedeutet,
- $A^3$       Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- $p^1$       Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_1-C_{30}$ -Acyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei  $C_1-C_6$ -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- 25      enthalten können.

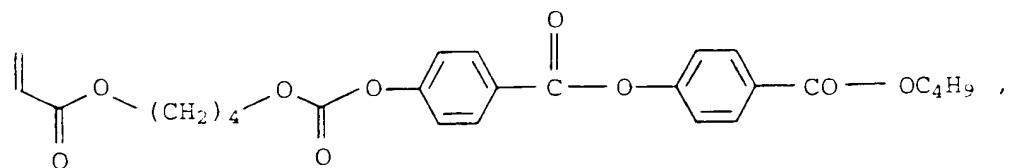


12

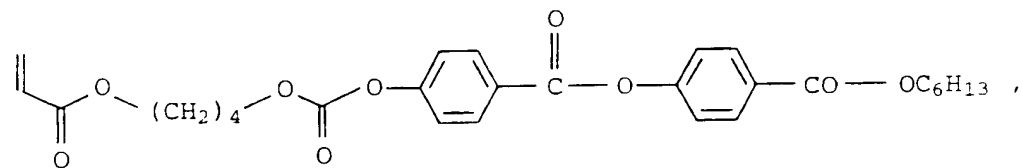
5



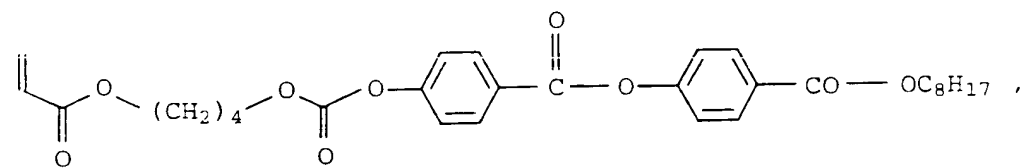
10



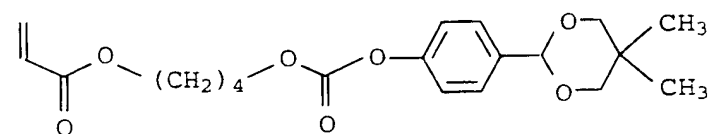
15



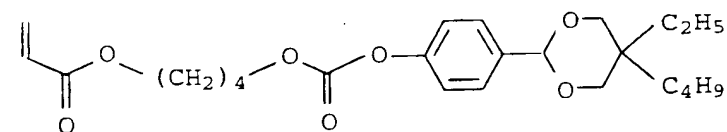
20



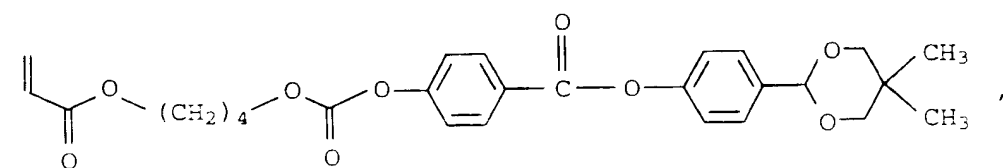
25



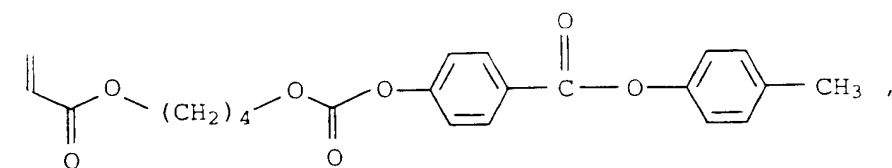
30



35

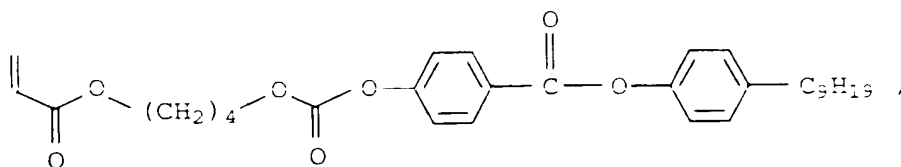


40

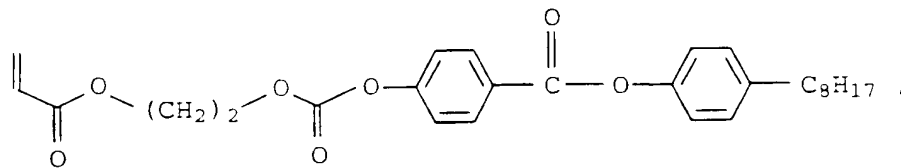


13

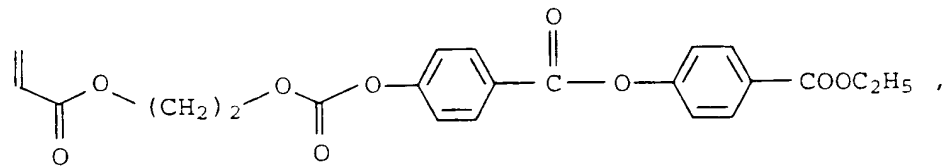
5



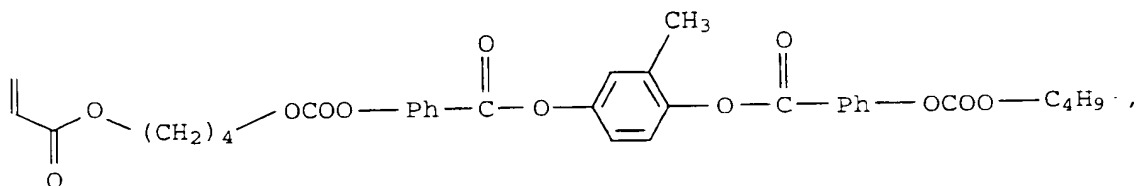
10



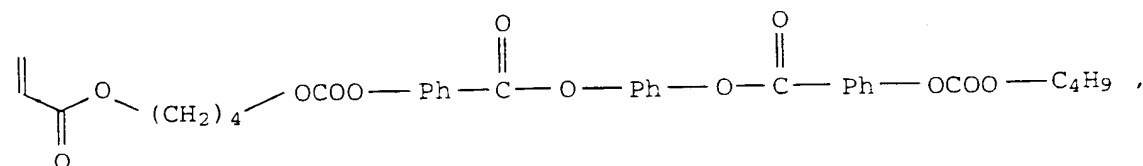
15



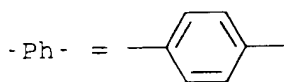
20



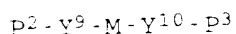
25



30



Weiter können noch eine oder mehrere Verbindungen der Formel III  
35 zugesetzt werden:



III,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

40  $\text{p}^2, \text{p}^3$ 

Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Acyl,  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl und wobei die

45

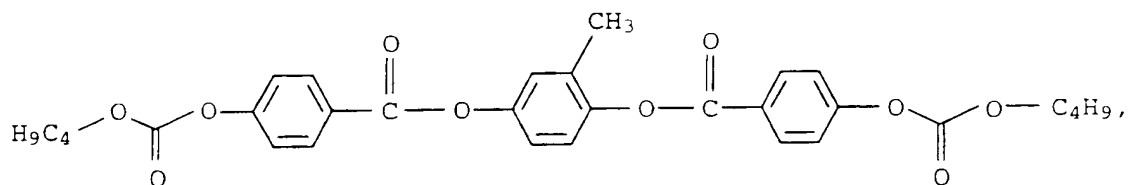
unterbrochen sein kann,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

$Y^9$ ,  $Y^{10}$  chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel,  $-O-CO-$ ,  
 $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-$ ,  $-O-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-O-$   
 oder  $-NR-CO-NR-$ , wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^9$   
 und  $Y^{10}$   $-O-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR-$ ,  $-NR-CO-O$  oder  $-NR-CO-NR-$   
 bedeutet,

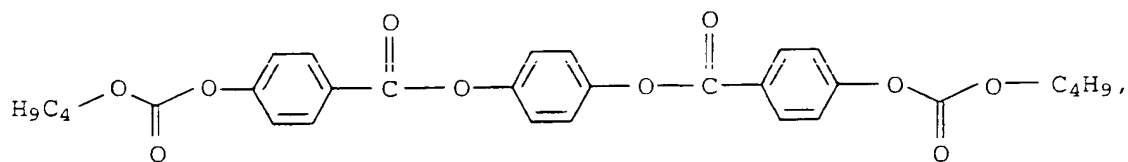
M eine mesogene Gruppe.

Beispielsweise wären dies Verbindungen wie

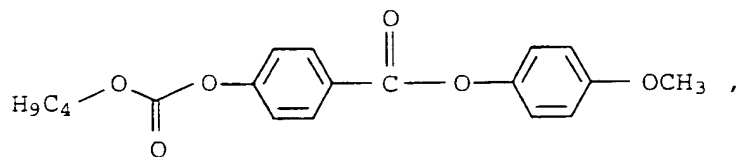
10



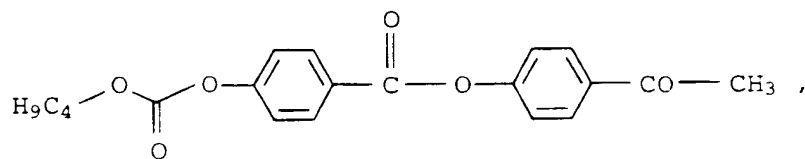
15



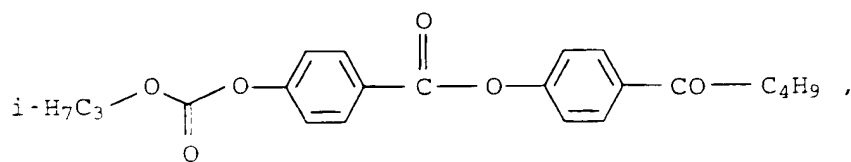
20



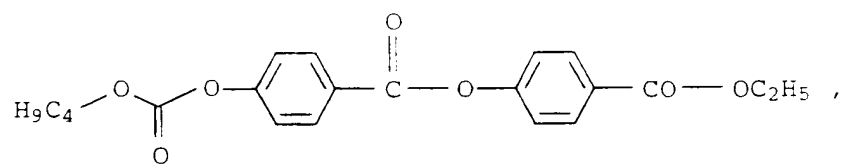
25



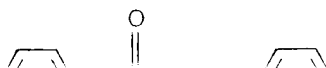
30



35

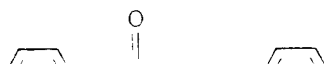
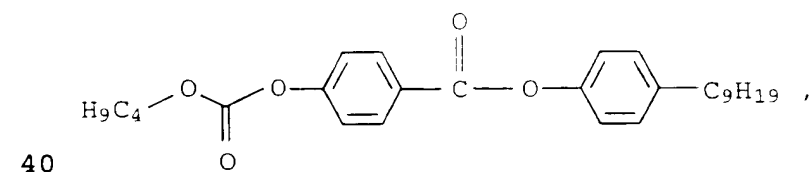
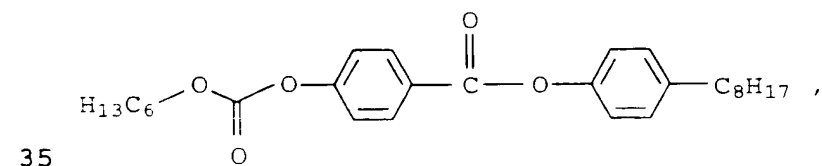
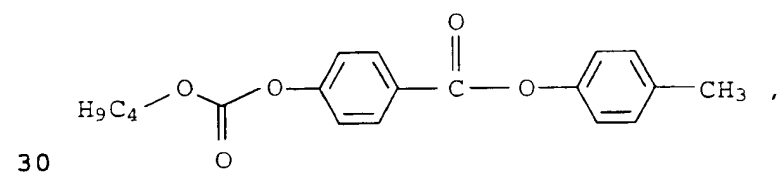
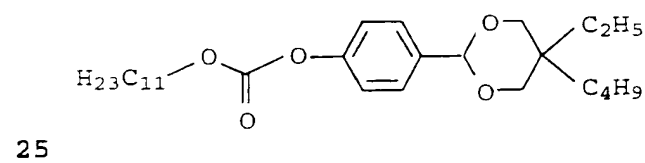
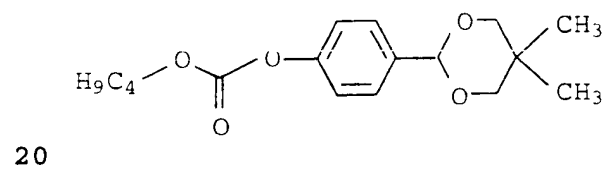
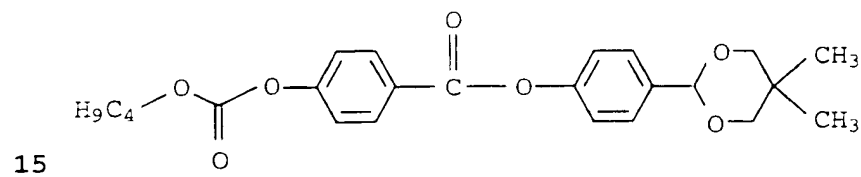
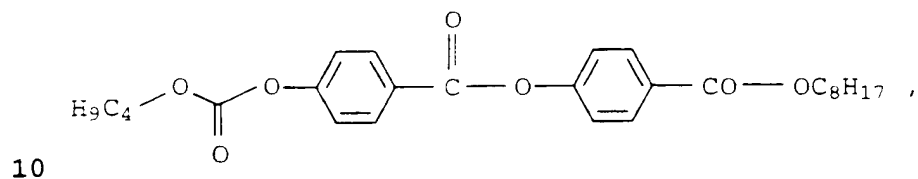
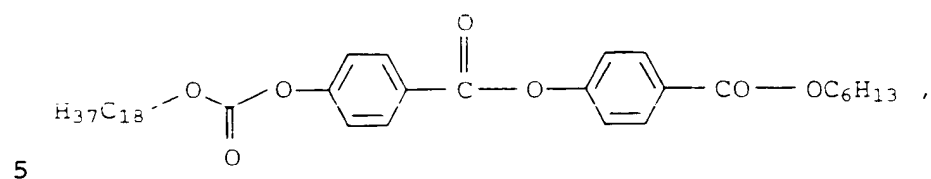


40

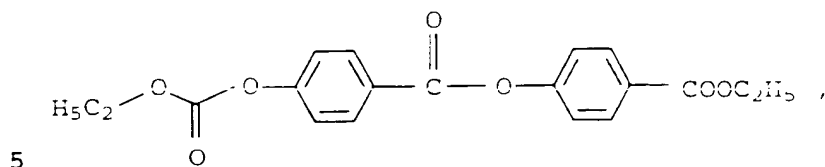




15

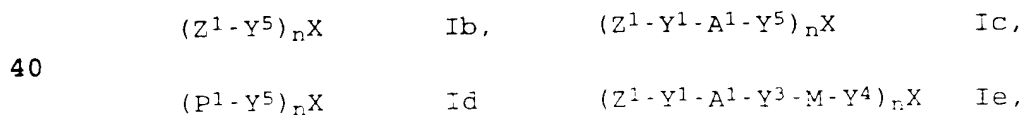


16

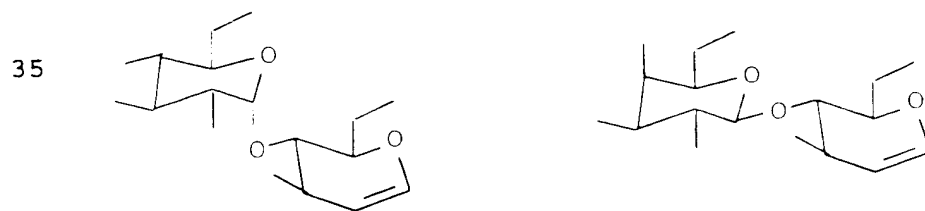
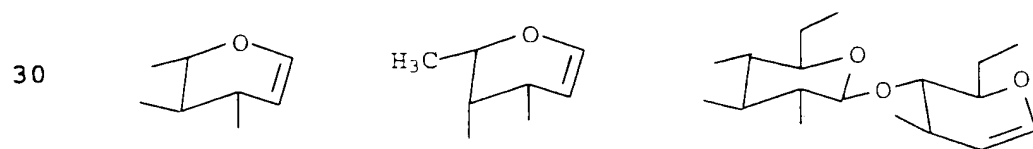
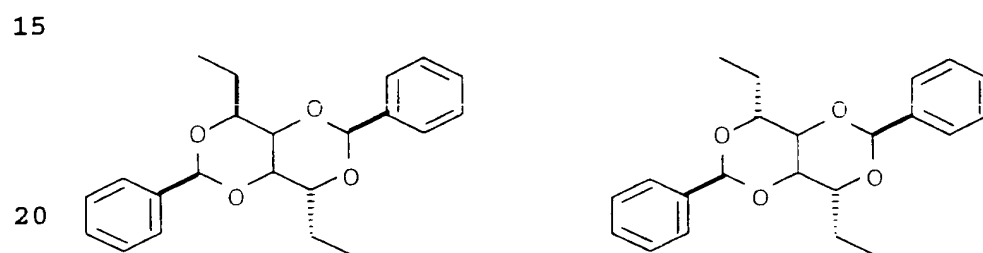
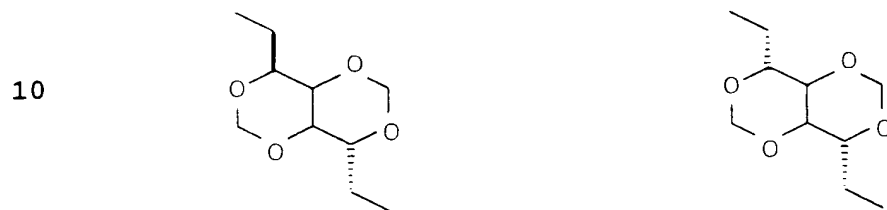
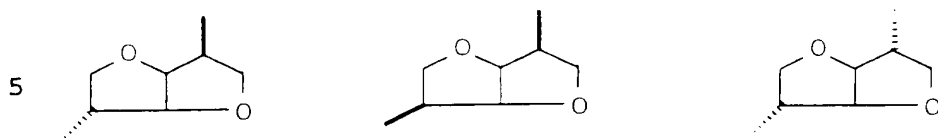


aber auch weitere, zum Teil kommerziell erhältliche, Verbindungen der Formel III.

- 10 Werden die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen, welche neben Verbindungen der Formel I als Komponenten auch Verbindungen der Formeln II und III als Komponenten b) bzw. c) enthalten können, polymerisiert, so wird durch den Zusatz letzterer beider Verbindungen die Vernetzungsdichte des ent-
- 15 standenen Polymerisats reduziert. Dadurch lassen sich Eigenschaften wie Härte, Elastizität, Glastemperatur, Flüssigkeits- und Gasdurchlässigkeit usw. der erhaltenen Polymerisationsprodukte einstellen.
- 20 Flüssigkristallzusammensetzungen, welche eine oder mehrere der Verbindungen I, II und III enthalten, können zusätzlich auch eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten. Auf diese Weise entstehen cholesterische flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in
- 25 Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen finden besonders als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel Verwendung.
- 30 Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Verbindungen sind, ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.
- 35 Bevorzugte chirale Verbindungen sind z.B. solche der allgemeinen Formeln Ib, Ic, Id, Ie



Reste X sind beispielsweise



40

5



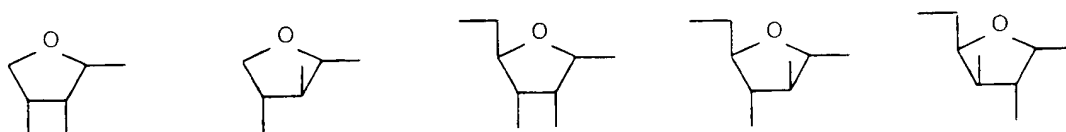
10



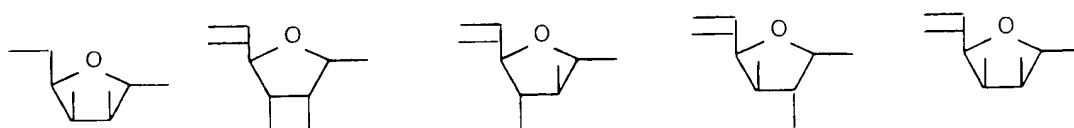
15



20



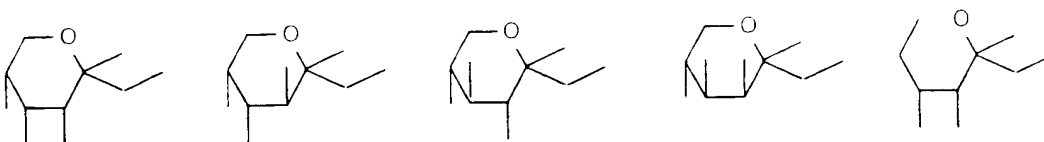
25



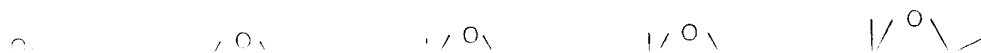
30



35



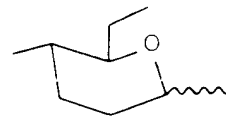
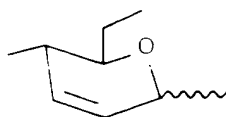
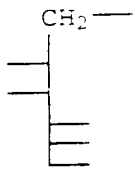
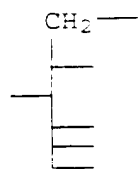
40



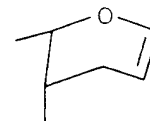
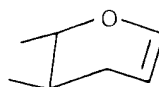
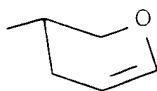
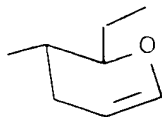
45

19

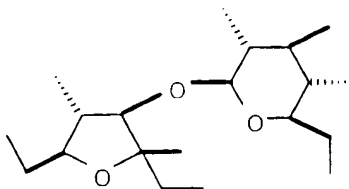
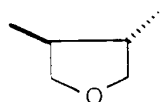
5



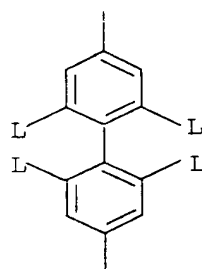
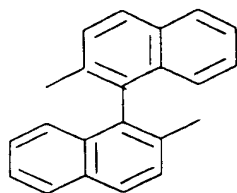
10



15



20



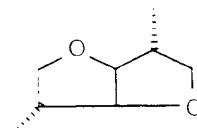
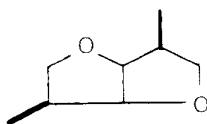
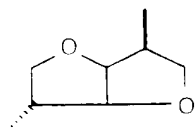
25 wobei

L C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

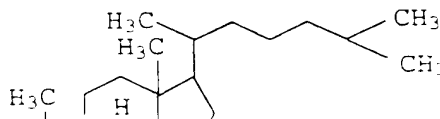
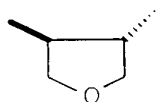
30 (Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

Besonders bevorzugt sind z.B.

35

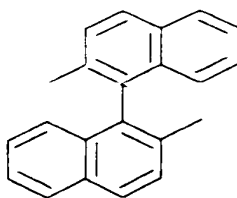


40

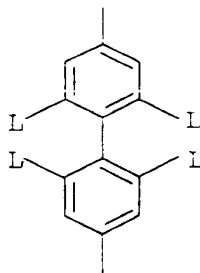


20

5



oder



- 10 Diese und weitere bevorzugte chirale Komponenten sind beispielsweise in der DE-A 43 42 280 und in den älteren deutschen Patentanmeldungen 19520660.6 und 19520704.1 genannt.

Vorzugsweise werden in den Flüssigkristallzusammensetzungen die  
15 Komponenten a), b), c) in einem molaren Anteil an der Gesamtmenge der besagten Komponenten von

- a) 1 bis 98 mol-%,  
b) 1 bis 98 mol-%,  
20 c) 0,01 bis 90 mol-%,

eingesetzt, wobei die Summe der einzelnen molaren Anteile natürlich 100 mol-% ergeben muß.

- 25 Verwendet man Flüssigkristallzusammensetzungen, welche neben den Komponenten a), b), c) auch noch eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, so werden bevorzugt erstere Komponenten in einem Anteil von 60 bis 99,999 Gew.-% und letztere, chirale Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-% gemischt,  
30 wobei sich auch hier wieder die Gewichtsanteile auf die Summe der Anteile von Komponenten a), b), c) sowie chiralen Verbindungen beziehen. Die Gesamtanteile ergänzen sich selbstverständlich wieder zu 100 Gew.-%.

- 35 Weitere erfindungsgemäße Flüssigkristallzusammensetzungen enthalten 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% der Verbindungen I, I und II und/oder III, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkristallzusammensetzung. Zusätzlich können die Mischungen 0 bis 90 Gew.-%,  
40 bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% weiterer Monomerer wie die weiter unten beschriebenen Vernetzungsmittel sowie 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oder nicht-

15 Polymerisierbare, erfindungsgemäße Flüssigkristallzusammensetzungen, so läßt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann

- je nach polymerisierbarer Gruppe z.B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können
- 5 andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, chirale Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel wie mehrfachvalente Acrylate, Vinylverbindungen oder Epoxide sein. Besonders im Fall von Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Epoxiden als polymerisier-
- 10 bare Flüssigkristallverbindungen ist das Vernetzungsmittel bevorzugt ein mehrfachvalenter Alkohol, so daß beispielsweise Urethane gebildet werden können. Das Vernetzungsmittel muß in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepaßt werden, daß einerseits eine zufriedenstellende mechanische Stabilität erreicht
- 15 wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht beeinträchtigt wird. Die Menge des Vernetzungsmittels hängt daher von der Verwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten ist eine größere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft, zur Herstellung thermoplastischer Schichten oder z.B. für
- 20 Display-Orientierungsschichten ist eine geringere Menge Vernetzungsmittel erforderlich. Die Menge des Vernetzungsmittels kann durch einige Vorversuche ermittelt werden.

- Eine weitere Modifizierung der aus den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen hergestellten
- 25 Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfs-
- 30 stoffe sind z.B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur
- 35 sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

- Neben den Verbindungen der Formeln II (Komponente b) und III
- 40 (Komponente c) können den polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I (Komponente a) noch weitere Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere

Weitere Zusatzstoffe können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, bei den organischen Verbindungen z.B. Pigmente oder Farbstoffe aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

Als weitere Pigmente kommen in Frage Effektgeber wie Aluminium- oder Glimmerflakes oder auch Pigmente wie z.B. die unter den Namen Iriodin® und Paliocrom® kommerziell erhältlichen Perlglanz- und Effektpigmente.

Weiter können übliche Füllstoffe wie Kreide, Talkum, Gips, Baryt usw. zugesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Im allgemeinen werden die Molekülteile  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$  und  $M$  durch Kondensationsreaktionen so miteinander verknüpft, daß dabei die Brückenglieder  $Y^1$  bis  $Y^4$  ausgebildet werden. Die Ausgangskomponenten werden dazu so ausgewählt, daß die entsprechenden Ester oder Amide entstehen. Dieses Reaktionsprinzip gilt auch für den Aufbau der mesogenen Gruppe aus den entsprechenden Ringsystemkomponenten. Die Carbonatgruppe wird bevorzugt durch sukzessive Umsetzung Hydroxylgruppen tragender Molekülteile mit Phosgen gebildet. Carbamatgruppen und Harnstoffgruppen werden entsprechend aus Phosgen und Aminoverbindungen gebildet.

Ein bevorzugter Syntheseweg von Verbindungen der Formel I, in welcher die Variablen  $Y^3$  und  $Y^4$  zugleich  $-O-CO-O$  bedeuten, beginnt mit der Umsetzung eines  $Z^1-CO-Cl$  Säurechlorides mit einem Spacerdiol unter Ausbildung einer Estergruppe als  $Y^1$ :

40

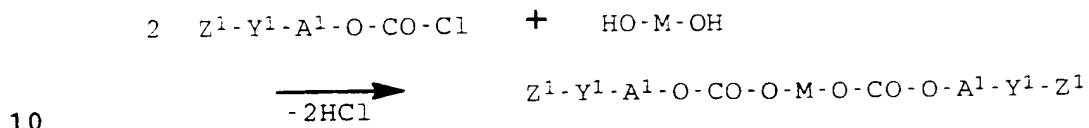


Phosgen gemäß folgender Reaktion





unter Ausbildung des entsprechenden Chlorformiats und anschlie-  
5 ßend mit einem Mesogendiol zur Zielverbindung umgesetzt werden:



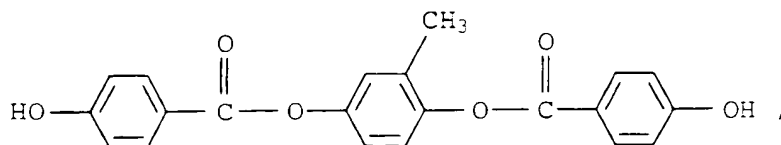
In diesem Fall entsteht eine symmetrische Verbindung in der  $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-$  gleich  $-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$  ist. Weiter ist es auch möglich, in einer solchen "Einschrittreaktion" mehrere verschiedene Chlorformiate als Mischung oder an unterschiedlichen räumlichen Stellen nacheinander oder gleichzeitig mit dem Mesogendiol oder einer Mischung von Mesogendiolen umzusetzen. Dabei werden jedoch Mischungen der symmetrischen und unsymmetrischen flüssig-kristallinen Verbindungen erhalten. Unsymmetrische Verbindungen lassen sich gezielt durch schrittweise Reaktion mit einem Äquivalent des Mesogendiols und anschließende Umsetzung mit einer Verbindung  $Cl-CO-O-A^2-Y^2-Z^2$  erhalten.

Vorteilhaft wird dabei so verfahren, daß abweichend vom  
25 stöchiometrischen Molverhältnis von 1:2 für Mesogendiol:  
( $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl + Z^2-Y^2-A^2-O-CO-Cl$ ) das Diol in einem molaren  
Überschuß von 5:2 bis 20:2, vorzugsweise 10:2, in einem Lösungs-  
mittel vorgelegt wird. Das Chlorformiat  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl$  wird  
zugegeben und das überschüssige, nicht umgesetzte Mesogendiol  
30 mit einem Fällmittel ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Fest-  
stoffes wird dem Filtrat, welches das sowohl im Lösungs- als auch  
Fällmittel gut lösliche Zwischenprodukt  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-O-M-OH$  ent-  
hält, in einem zweiten Schritt das Chlorformiat  $Z^2-Y^2-A^2-O-CO-Cl$   
zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man die reine  
35 gemischte Verbindung  $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ , bzw. im Falle einer  
unsymmetrischen mesogenen Gruppe M oder bei Einsatz mehrerer  
Mesogendiole ein entsprechendes Isomerengemisch oder eine  
Mischung von unsymmetrischen Verbindungen I.

40 Als Lösungsmittel lassen sich dabei in der Regel z.B. Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Methylethylketon oder Aceton, als Fällmittel Methanol, Essigsäureethylester,

Mischung aus Lösungs- und Fällmittel gut löslich sein muß. Für das Beispiel des Mesogendiols 1,4-(4,4'-Bishydroxybenzoyloxy)-2-methylbenzol

5



ist die Kombination von Dimethylformamid und Essigsäureethylester  
10 als Lösungs- bzw. Fällmittel gut geeignet.

Weiter wird zum Abfangen des entstehenden HCl vorteilhaft vor jedem Chlorformiat-Zugabeschritt eine Hilfsbase mindestens äquimolar zu den Chlorformiat-Mengen zugegeben. Dabei kommen in  
15 Frage tertiäre Amine wie z.B. Trimethyl-, Triethyl- oder auch N,N-Dimethylcyclohexylamin, Pyridin oder auch anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalicarbonat oder -hydrogencarbonate sowie Mischungen aus organischen und anorganischen Basen.

20 Als weitere Basen können auch Alkali- oder Erdalkaliacetate eingesetzt werden. Bevorzugt werden N,N-Dimethylcyclohexylamin und Kaliumcarbonat sowohl alleine als auch in Mischung zugegeben.

Die Umsetzungstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 0°C  
25 und 60°C, meist im Bereich von 40°C bis 50°C. Je nach Reaktivität der Umsetzungspartner ergeben sich Reaktionsdauern zwischen 3 und 24 Stunden.

Zur Aufarbeitung wird üblicherweise der Reaktionsansatz mit  
30 Wasser und einem mit Wasser wenig oder nicht mischbaren organischen Extraktionsmittel verdünnt, die organische Phase mehrmals mit Wasser und schließlich mit wäßriger Mineralsäure nachgewaschen.

35 Die Entfernung des organischen Extraktionsmittels erfolgt mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen von 20°C bis 40°C. Zur Verhinderung der vorzeitigen Polymerisation des Produkts/der Produkte werden vor der destillativen Aufarbeitung übliche Inhibitoren wie Methoxyphenol, Kerobit® BHT oder Phenothiazin, meist in Mischung,  
40 in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Produkt/die Produkte, zugegeben. Die Mischung der unterschiedlich flüchtigen Inhibitoren gewährleistet dabei eine ausreichende Stabilisierung

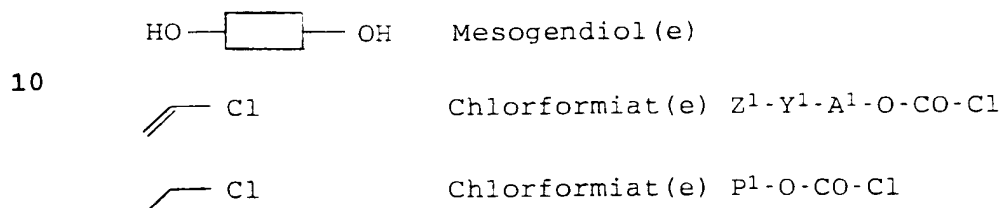
## 25

Als organische Extraktionsmittel kommen vorzugsweise Toluol oder Essigsäureethylester zum Einsatz. Zur sauren Nachwäsche wird bevorzugt konzentrierte Salzsäure verwendet.

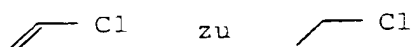
- 5 Für die Umsetzung der Mesogendiole mit den Chlorformiaten lassen sich bevorzugt zusätzlich noch Verdünnungsmittel zusetzen. Diese bewirken aufgrund der Herabsetzung der Viskosität der Reaktionsmischung eine schnellere Vermischung der Reaktionspartner und damit eine Verkürzung der Umsetzungsdauer. Als vorteilhafte Ver-
- 10 dünnungsmittel lassen sich beispielsweise Toluol, Xylol, Ethylacetat, Butylacetat oder auch Tetrahydrofuran oder die verschiedensten isomeren Dioxane einsetzen. Weiterhin kann das Verdünnungsmittel selbst auch als Base wirken, wie beispielsweise die oben erwähnten tertiären Amine oder auch Pyridin.
- 15 Die erfindungsgemäße Herstellung der Verbindungen der Formel II, in welchen die Variablen  $Y^7$  und  $Y^8$  -O-CO-O- bedeuten, verläuft analog zur gezielten, schrittweisen Herstellung der gemischten Verbindungen  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-O-M-O-CO-O-A^2-Y^2-Z^2$ . Dabei kann das
- 20 Mesogendiol entweder im ersten Schritt mit dem Chlorformiat  $Z^3-Y^6-A^3-O-CO-Cl$  und im zweiten Schritt mit  $P^1-O-CO-Cl$  umgesetzt werden oder die Zugabe der Chlorformiate erfolgt in umgekehrter Reihenfolge.
- 25 Soll eine Flüssigkristallzusammensetzung hergestellt werden, welche neben Verbindung I auch noch die Verbindungen II und III enthält, so läßt sich diese primär durch Mischen der Einzelverbindungen in den bereits oben angeführten bevorzugten Anteilen herstellen.
- 30 Ein einfacher Weg besteht in der Umsetzung eines oder mehrerer Diole mit einem oder mehreren Chlorformiaten der Formel  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl$  sowie mit einem oder mehreren Chlorformiaten der Formel  $P^1-O-CO-Cl$ . Dabei werden die Chlorformiate entweder
- 35 an räumlich getrennten Stellen gleichzeitig oder bereits als Mischung zugegeben. Sollen bestimmte Verbindungen I, II, III gezielt im Über- oder Unterschuß hergestellt werden, so ist auch die schrittweise Zugabe der verschiedenen Chlorformiate zweckmäßig.
- 40 Bevorzugt wird zur Herstellung solcher Flüssigkristallzusammensetzungen ein Molverhältnis von Chlorformiat(en)  $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl$

## 26

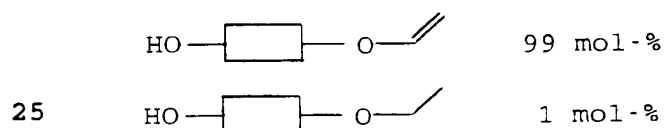
Werden Mischungen der Chlorformiate eingesetzt und sind die Reaktivitäten der Chlorformiate sowohl untereinander wie auch gegenüber dem Diol HO-M-OH bzw. der entsprechenden Monohydroxyzwischenstufe (einfach substituiertes Mesogendiol) gleich, so läßt sich die (statistische) Verteilung der Verbindungen I, II, III entsprechend den nachstehenden Ausführungen ermitteln. Zur Vereinfachung sei an dieser Stelle definiert:



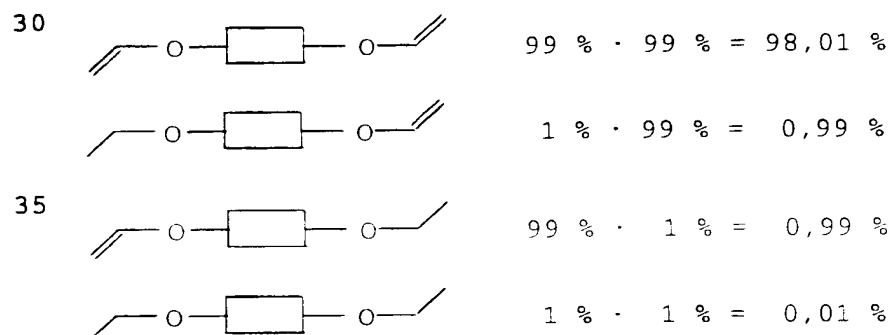
15 Durch Umsetzung des Diols (der Diole) mit einer Mischung von Chlorformiaten im Molverhältnis



20 von 99:1 erhält man im Idealfall nach der Ersts substitution folgende Verteilung



Jede dieser Zwischenverbindungen wird wiederum im obigen Verhältnis von 99:1 zweitsubstituiert, d.h.



40 Sind die beiden gemischt substituierten Produkte gleich, d.h. ist das Mesogendiol symmetrisch, so ergibt sich ein Verhältnis von Verbindungen I zu II zu III von 98,01 %:1,98 %

15 Durch Umsetzung des Diols (der Diole) mit einer Mischung von Chlorformiaten im Molverhältnis 20:80 bzw. 40:60 bzw. 50:50 ein Molverhältnis der Verbindungen I, II und III zueinander von 4 %:32 %

(= 2.16 %):64 % bzw. 16 : 48 % (= 2.24 %):36 % bzw. 25 %:50 %  
(= 2.25 %):25 %.

In ähnlicher Weise können die verschiedenen anderen Gruppen  
5  $Y^1 - Y^4$  ausgebildet werden, wobei bevorzugt Säurehalogenide  
mit den entsprechenden Amino- oder Hydroxyverbindungen umgesetzt  
werden. Sauerstoff- und Schwefelbrücken werden in bekannter Weise  
nach den Methoden der Ethersynthese in die Verbindungen ein-  
geführt.

10

Weitere Details zur Herstellung der Verbindungen sind in den  
Schriften WO 95/22586, WO 95/24454 und WO 95/24455 angegeben.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen eignen  
15 sich in hervorragender Weise zur Beschichtung von Oberflächen.  
Ein Verfahren zur Erzeugung solcher Beschichtungen mit flüssig-  
kristallinem Ordnungszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß  
man die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen,  
welche gegebenenfalls weitere polymerisierbare Verbindungen und  
20 chirale Verbindungen enthalten, gewünschtenfalls mit einem Ver-  
dünnungsmittel zur Herabsetzung der Viskosität verdünnt, auf ein  
Substrat aufbringt, eine flüssigkristalline Orientierung herbei-  
führt und dann die auf das Substrat aufgetragenen Verbindungen  
polymerisiert.

25

Die flüssigkristalline Orientierung entsteht entweder spontan  
während des Auftrages oder sie wird durch bekannte physikalische  
Methoden wie z.B. Rakeln oder Anlegen eines elektrischen oder  
magnetischen Feldes erreicht.

30

Wird beispielsweise an den Einsatz der erfindungsgemäßen Flüssig-  
kristallzusammensetzung im Bereich des Siebdrucks gedacht, so  
läßt sich deren Viskosität nicht nur durch den erwähnten Zusatz  
von Verdünnungsmitteln oder durch die Verwendung von Mischungen  
35 erfindungsgemäßer Verbindungen I und II, sondern auch durch die  
Anteile an nichtvernetzender Verbindung III reduzieren. Höhere  
Viskositäten sind im Gegensatz dazu beispielsweise im Bereich der  
Automobillackierungen tolerierbar oder sogar erwünscht.

40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammen-  
setzungen finden beispielsweise auch bei der Herstellung  
optischer Anzeigegeräte insbesondere zur Herstellung von Orien-

45 tierungsrichtungen Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen  
werden.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind photovernetzbare Klebstoffe auf Flüssigkristallbasis.

- Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen in cholesterischen Flüssigkristallmischungen, die als flüssigkristalline Farbmittel dienen. Besonders zu nennen sind in diesen Zusammensetzungen Fahrzeuglacke auf der Basis cholesterischer Flüssigkristallsysteme. Diese Lacke können entweder durch direkte Beschichtung der Substrate hergestellt werden oder sie können Pigmente enthalten, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem durch Polymerisation fixierten cholesterisch flüssigkristallinen Ordnungszustand enthalten.
- Weiter lassen sich die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen auch zur Herstellung von Pigmenten verwenden. Dabei wird die Flüssigkristallzusammensetzung polymerisiert und das entstandene Polymerisat mittels üblicher Aggregate zerkleinert und klassiert. Vorzugsweise wird dabei die Ausgangszusammensetzung als dünne Schicht ausgerakelt und gewünschtenfalls zusätzlich im elektrischen oder magnetischen Feld ausgerichtet. Auf diese Weise sind auch plättchenförmige Pigmente zugänglich.

Beispiele

25

Zeichenerklärung:

|                     |    |               |
|---------------------|----|---------------|
| n.b. nicht bestimmt | cr | kristallin    |
| s    smektisch      | i  | isotrop       |
| n    nematisch      | ch | cholesterisch |

30

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens wird folgende Notation verwendet:

35

Beispiel a): cr 78-83 n 87-88 i bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) zwischen 78 und 83°C mit der nematischen Phase (n) koexistent ist. Zwischen 87 und 88°C ist das Koexistenzgebiet zwischen nematischer und isotroper Phase (i). Oberhalb 88°C liegt eine isotrope, "geklärte" Schmelze vor.

40

Beispiel b): cr 77 i bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) bei 77°C in eine isotrope Phase (i)  $\rightleftharpoons$  Schmelze übergeht.

45

Die Kristallisationskurven wurden mit Hilfe eines Heißeiswägens (Typ 80/82 der Fa. Mettler) gemessen.

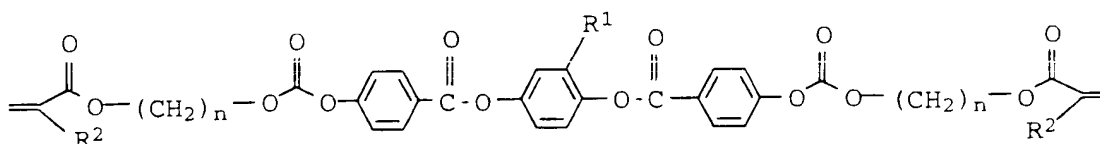
Viskositäten wurden mit einem "Rheometrics Dynamic Spectrometer" (Fa. Rheometrics) in Kegel-Platte-Geometrie bestimmt.

An einigen Mischungen wurden mittels Flachraket Aufstriche ange-  
 5 fertigt, welche entweder visuell oder mittels eines Spektrometers (Hitachi U-2000, Fa. Hitachi) beurteilt wurden. Bei der visuellen Beurteilung bedeutet dabei beispielsweise "rot-grün", daß der Aufstrich in senkrechter Aufsicht eine rote, in streifender Aufsicht eine grüne Farbe zeigte. Die gemessenen Wellenlängen  $\lambda(\perp)$   
 10 beziehen sich auf das reflektierte Licht in senkrechter Aufsicht.

#### Präparationen:

##### Herstellvorschrift 1

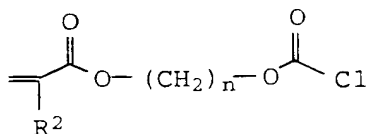
15 Herstellung der Verbindungen (Beispiele 1 bis 14)



20

Eine Lösung aus 5 mmol 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-R<sup>1</sup>-benzol (Mesogendiol) und 20 ml Pyridin wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung aus 12 mmol eines Chlorformiats

25



in 5 ml Dichlormethan versetzt, wonach das Reaktionsgemisch  
 30 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde verdünnte Salzsäure zugegeben, wobei das Produkt als Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen und durch Umkristallisation gereinigt.

35 Die Einzelheiten dieser Versuche sowie deren Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

40

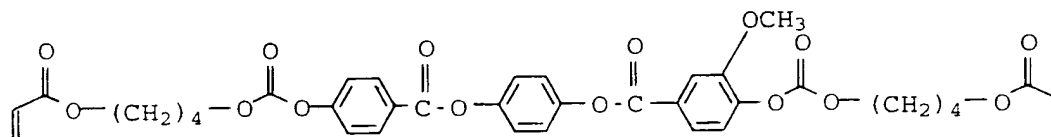
Tabelle 1

| Bsp. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>  | n | Flüssigkristalliner Temperaturbereich [°C] |
|------|----------------|-----------------|---|--|
| 5    | 1              | H               | 2 | 124 - 162                                  |
|      | 2              | H               | 4 | 71 ->100 (polymerisiert)                   |
|      | 3              | H               | 6 | n.b.                                       |
|      | 4              | H               | 8 | 69 - 136                                   |
| 10   | 5              | CH <sub>3</sub> | 2 | 117 - 166                                  |
|      | 6              | CH <sub>3</sub> | 4 | 58 - 119                                   |
|      | 7              | CH <sub>3</sub> | 6 | 53 - 110                                   |
|      | 8              | CH <sub>3</sub> | 8 | 46 - 80                                    |
| 15   | 9              | Cl              | 2 | 80 - 120                                   |
|      | 10             | Cl              | 4 | <20 - 95                                   |
|      | 11             | Cl              | 6 | <20 - 51                                   |
|      | 12             | Cl              | 8 | 45 - 100                                   |
| 20   | 13             | H               | 2 | 155 - 169                                  |
|      | 14             | H               | 4 | 103 ->130 (polymerisiert)                  |

## Herstellvorschrift 2

## Aa) Herstellung der Verbindung (Beispiel 15)

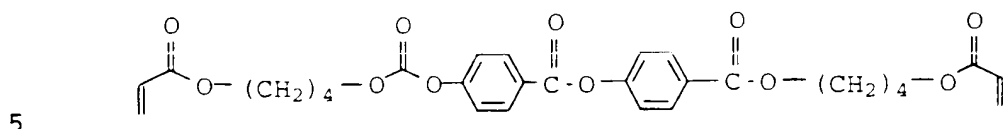
25



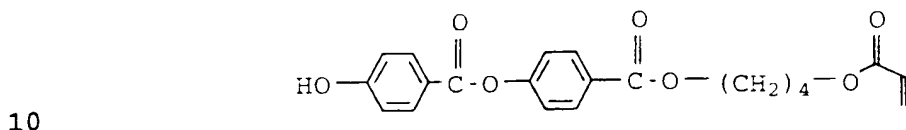
95,1 g (0,25 mol) 1-(3'-Methoxy-4'-hydroxybenzoyloxy)-4-(4'-hydroxybenzoyloxy)benzol wurden in 182 ml Dimethylformamid und 95,25 g (0,75 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 124,96 g (0,605 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten hinzugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt. Das Produkt zeigte folgendes Phasenverhalten:



Ab) Herstellung der Verbindung (Beispiel 16)

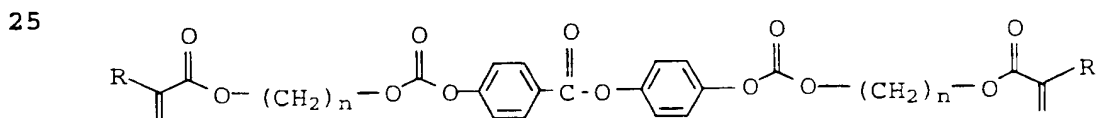


96,1 g (0,25 mol) der Verbindung

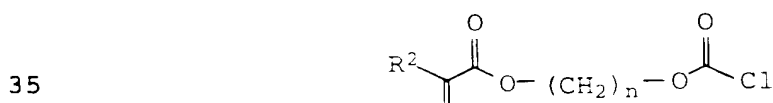


- wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 62,5 g (0,303 mol) Acryloxybutyloxylchlorformiat innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrol-ether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt. Man erhielt ein öliges Reinprodukt.

Ac) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 17 bis 22)



- 57,5 g (0,25 mol) 4-(4'-Hydroxybenzoyloxy-)phenol wurden in 182 ml Dimethylformamid und 95,25 g (0,75 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 0,605 mol des Chlorformiats



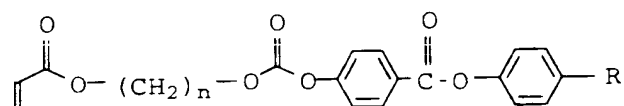
- innerhalb von 30 Minuten hinzugegetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethyl-

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

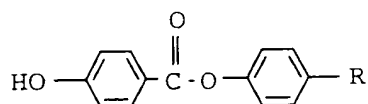
Tabelle 2

|    |      |                 |   |                 |
|----|------|-----------------|---|-----------------|
| 5  | Bsp. | R               | n | Phasenverhalten |
|    | 17   | H               | 2 | n.b.            |
|    | 18   | H               | 4 | cr 41 i         |
|    | 19   | H               | 6 | n.b.            |
| 10 | 20   | CH <sub>3</sub> | 2 | n.b.            |
|    | 21   | CH <sub>3</sub> | 4 | n.b.            |
|    | 22   | CH <sub>3</sub> | 6 | n.b.            |

15 Ba) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 23 bis 27)



20 0,25 mol der Verbindung



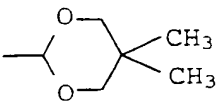
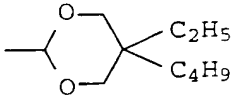
25 wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 0,303 mol des Chlorformiats



innerhalb von 30 Minuten hinzugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt.

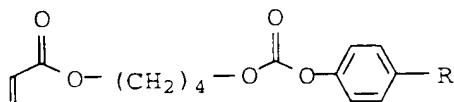
Die Einzelheiten zu den Versuchen sind der nachfolgenden

Tabelle 3

|    | Bsp. | R   | n | Phasenverhalten       |
|----|------|---|---|-----------------------|
| 5  | 23   | OCH <sub>3</sub>  | 4 | cr 51 i               |
|    | 24   | CH <sub>3</sub>   | 4 | cr 39 i               |
|    | 25   | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | 2 | Öl                    |
|    | 26   | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | 4 | Öl                    |
|    | 27   | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>  | 4 | Öl                    |
| 10 | 28   | COCH <sub>3</sub>   | 4 | cr 77 i               |
|    | 29   | COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 4 | cr 59 n 68 i          |
|    | 30   | COC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 4 | cr 50-52 n<br>58-59 i |
|    | 31   | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 2 | n.b.                  |
|    | 32   | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 4 | cr 48 i               |
| 15 | 33   | COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 4 | cr 30-32 i            |
|    | 34   | COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | 4 | cr 39-40 i            |
|    | 35   | COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   | 4 | cr 38-40 i            |
| 20 | 36   |    | 4 | cr 86 i               |
|    | 37   |  | 4 | cr 60-62 i            |
| 25 |      |   |   |                       |

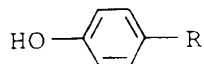
Bb) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 38 bis 40)

30



0,25 mol der Verbindung

35



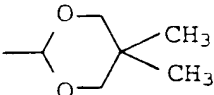
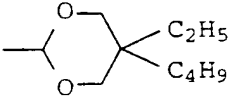
wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 62,5 g (0,303 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert

40 Phase wurde der Essigsäureethylester entfernt und der Rückstand

Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrol-  
ether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt.

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind in der nachstehenden  
Tabelle 4 aufgeführt.

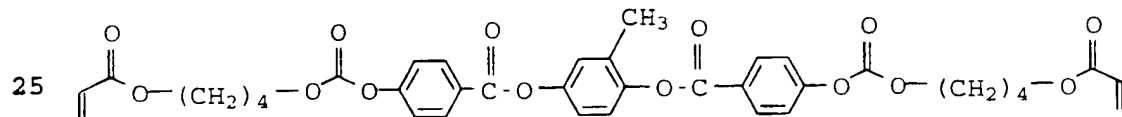
Tabelle 4

|    | Bsp. | R   | Phasenverhalten |
|----|------|---|-----------------|
| 10 | 38   | OCH <sub>3</sub>  | Öl              |
|    | 39   |  | Öl              |
| 15 | 40   |  | Öl              |

## Herstellvorschrift 3

20

## Herstellung der Verbindung (Beispiel 6)

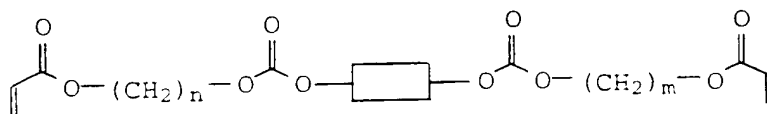


364 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyl]-2-methylbenzol und  
303,5 g (2,2 mol) Kaliumcarbonat wurden in 1 Liter N-Methyl-  
pyrrolidon suspendiert und bei Raumtemperatur 495,6 g (2,4 mol)  
30 Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten hinzu-  
gegeben. Es wurde 30 Minuten bei 40°C nachgerührt, dann 151,0 g  
(1 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt und weitere 3 h bei  
40°C nachgerührt. Anschließend wurden 2 Liter Toluol beigemischt  
und zweimal mit je 2 Liter Wasser ausgerührt. Nach Ablassen der  
35 wäßrigen Phase wurden 2 Liter Wasser hinzugegeben und mit 128 g  
konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Anschließend  
wurde wiederum zweimal mit je 2 Liter Wasser ausgerührt. Nach  
Abtrennen der wäßrigen Phase wurden 85 mg Kerobit BHT und 85 mg  
40 Methoxyphenol zugegeben und das Toluol im Vakuum bei max. 40°C  
Badtemperatur abgedampft. Die Rohausbeute betrug 730,6 g. Nach  
Filtration über Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester  
als Eluent wurden 678,7 g (96 %) 1,4-Bis[4'-acryloxybutylbenzoyl]-

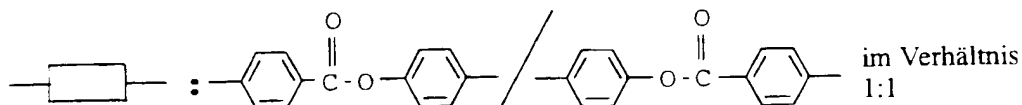
## Herstellvorschrift 4

A) Selektive Herstellung der unsymmetrischen Verbindungen  
(Beispiele 41 und 42)

5

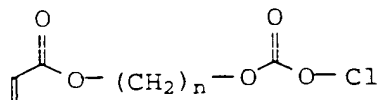


10



23 g (0,1 mol) 4-(4-Hydroxybenzoyloxy-)phenol wurden in 100 g Dimethylformamid gelöst und 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt. Dann wurden 0,01 mol des Chlorformiats

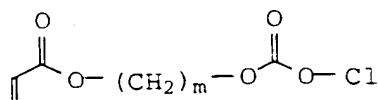
15



20 bei Raumtemperatur hinzugefügt. Es wurde 4 h bei 40°C nachgerührt und der Reaktionsansatz mit 200 ml Essigsäureethylester versetzt. Der ausgefallene Feststoff (überschüssiges 4-(4-Hydroxybenzoyloxy-)phenol) wurde abgesaugt und das Filtrat auf 80°C erhitzt. Nach Abdestillieren von ca. 180 ml Essigsäureethylester wurden zu

25

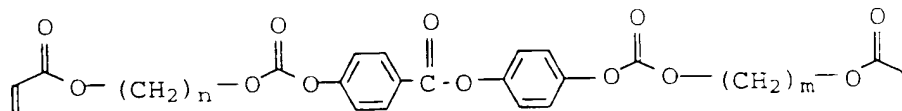
der Mutterlauge 0,01 mol des Chlorformiats



30 und weitere 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugegeben und 4 h bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels

35

das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Man erhielt eine Mischung der beiden isomeren Diacrylate



40

und

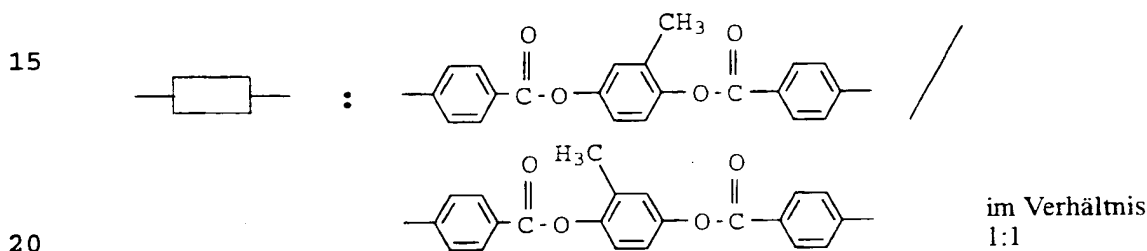
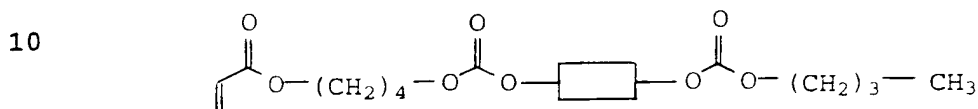
41

Tabelle 5 enthält die Einzelheiten zu den Versuchen.

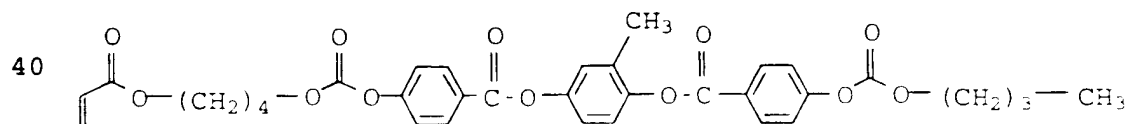
Tabelle 5

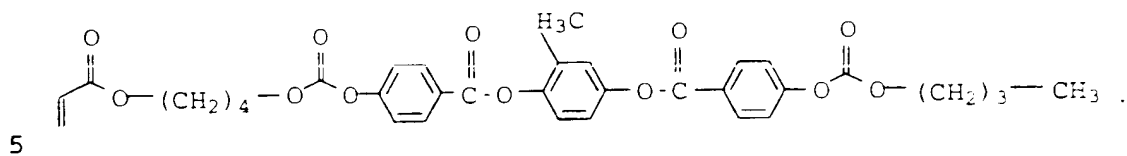
|   | Bsp. | n | m | Phasenverhalten |
|---|------|---|---|-----------------|
|   | 41   | 2 | 4 | n.b.            |
| 5 | 42   | 4 | 6 | n.b.            |

B) Selektive Herstellung der unsymmetrischen Verbindung  
(Beispiel 43)



36,4 g (0,1 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-methylbenzol wurden in 100 g Dimethylformamid gelöst und 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt. Dann wurden 2,08 g (0,01 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat bei 15 bis 20°C hinzugefügt. Es wurde 4 h bei 40°C nachgerührt und der Reaktionsansatz mit 200 ml Essigsäureethylester versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und das Filtrat auf 80°C erhitzt. Nach Abdestillation von ca. 180 ml Essigsäureethylester wurden zu der Mutterlauge 1,36 g (0,01 mol) Butyloxychlorformiat und weitere 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugegeben und 4 h bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Man erhielt 5,72 g (90 %) der beiden isomeren Monoacrylate

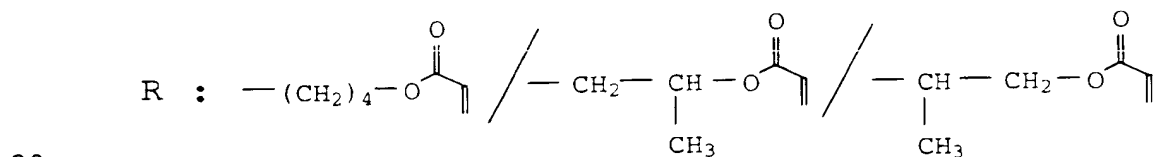
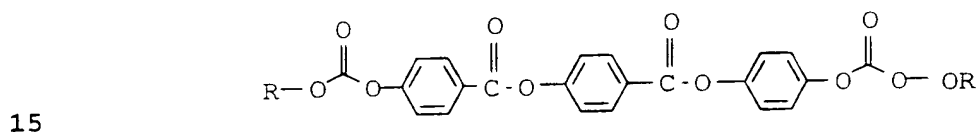




Phasenverhalten: n 134 i

Herstellvorschrift 5

10 Aa) Herstellung von statistischen Mischungen von Verbindungen  
(Beispiele 44 bis 46)



in statistischer Verteilung

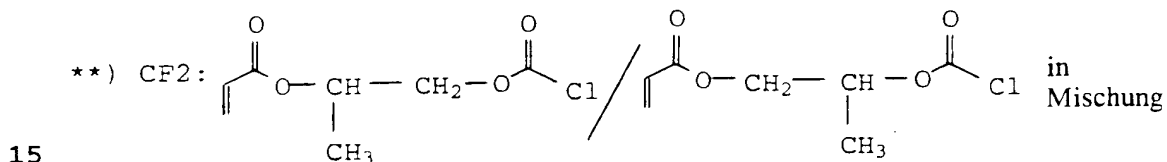
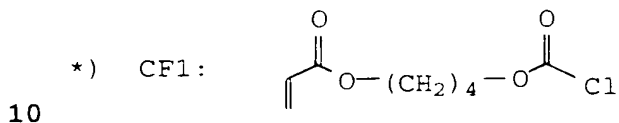
350 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy-]benzol wurden in 728 ml Dimethylformamid eingetragen und 381 g (3 mol) Dimethyl-  
25 cyclohexylamin hinzugefügt. Zwischen 0°C und 5°C wurde eine Mischung von 2,1 mol Acryloxybutyloxychlorformiat (Chlorformiat CF1) und 2-Acryloxy-2-methylethyloxychlorformiat/2-Acryloxy-1-methylethyloxychlorformiat (Chlorformiat CF2; die beiden isomeren Verbindungen fallen bei der Herstellung des Chlorformiates in  
30 Mischung an, die relativen Anteile der 2- bzw. 1-Methylverbindung ließen sich nicht bestimmen) im Molverhältnis der Butyl- zur Mischung der isomeren Methylethylverbindungen von 70:30 bzw. 80:20 bzw. 90:10 innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 40°C nachgerührt.

35

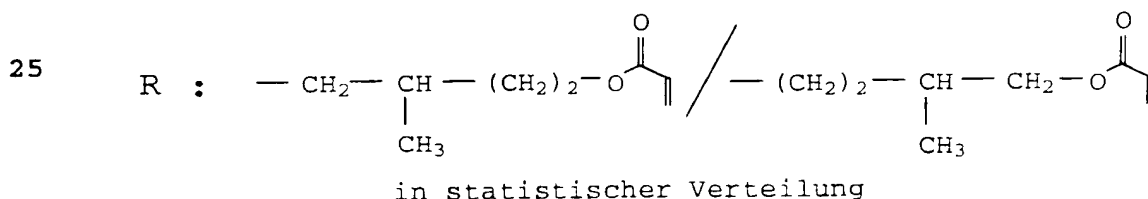
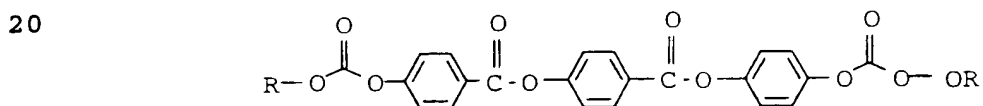
Der Reaktionsansatz wurde mit 2 Liter Toluol und 1 Liter Wasser verdünnt und mit 120 ml konzentrierter Salzsäure sauer gestellt. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurde zweimal mit je 500 ml Wasser neutral gewaschen. Nach Zugabe von 63,5 mg Kerobit® BHT, 63,5 mg Methoxyphenol und 126,8 mg Phenothiazin zur organischen Phase erfolgte die Abtrennung des Toluols durch Vakuumdestillation bei einer Badtemperatur von 40°C.

Tabelle 6

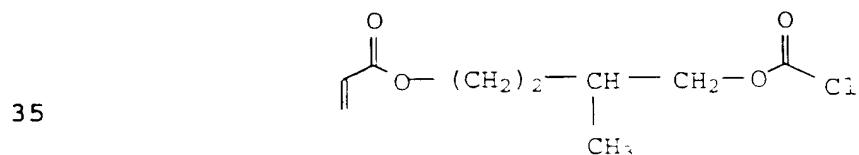
| Bsp. | Molverhältnis CF1*):CF2**) | Phasenverhalten     |
|------|----------------------------|---------------------|
| 44   | 70:30                      | s 47 n 127-131 i    |
| 45   | 80:20                      | s 54 n 145 i        |
| 46   | 90:10                      | s 56-57 n 155-156 i |



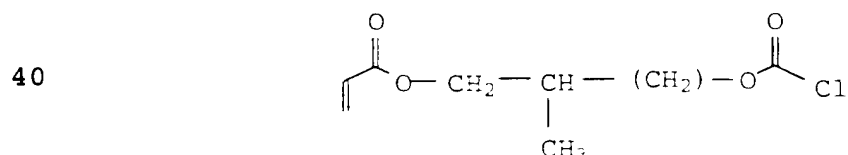
Ab) Analog zu Aa) wurde eine statistische Mischung von Verbindungen (Beispiel 47)



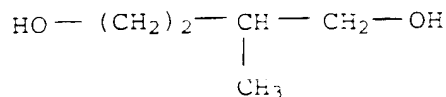
30 durch Umsetzung von 1,0 mol 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy-]benzol mit 2,1 mol einer 1:1-Mischung der Chlorformiate



und

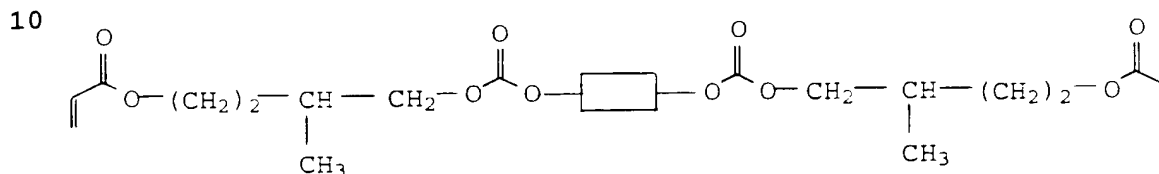




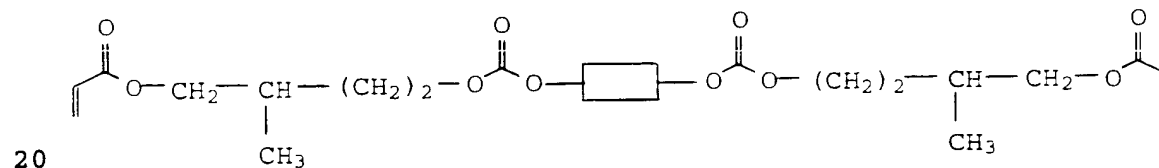


5 mit je einem Äquivalent Acrylsäurechlorid und Phosgen.

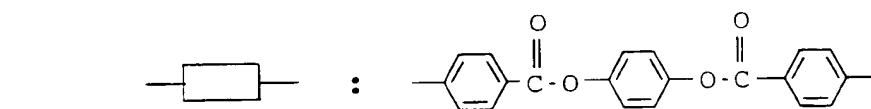
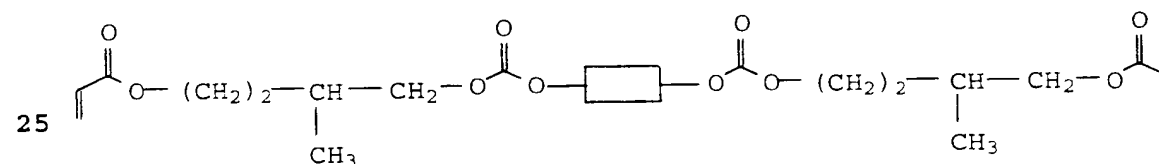
Eine Analyse der resultierenden Mischung der o.g. Verbindungen erfolgte nicht, doch wird man Anteile der beiden symmetrischen Verbindungen



15 und

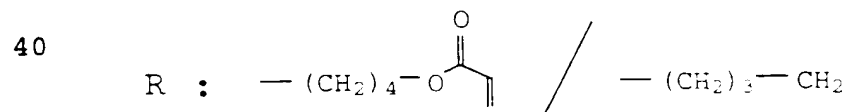
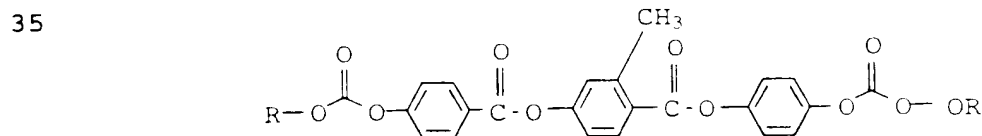


20 sowie der unsymmetrischen Verbindung



im Molverhältnis von (nahezu) 25:25:50 erwarten.

B) Herstellung von statistischen Mischungen von Verbindungen  
(Beispiele 48 und 49)



728 ml Dimethylformamid eingetragen und 381 g (3 mol) Dimethyl-  
cyclohexylamin hinzugefügt. Zwischen 0°C und 5°C wurde eine

Mischung von 2,1 mol Acryloxybutyloxychlorformiat (Chlorformiat CF1) und Butyloxy-chlorformiat (Chlorformiat CF3) im Mol-verhältnis von 50:50 bzw. 90:10 innerhalb von 30 Minuten zuge-tropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 40°C nachgerührt.

5

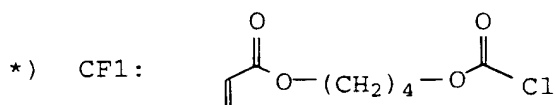
Der Reaktionsansatz wurde mit 2 Liter Toluol und 1 Liter Wasser verdünnt und mit 120 ml konzentrierter Salzsäure sauer gestellt. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurde zweimal mit je 500 ml Wasser neutral gewaschen. Nach Zugabe von 63,5 mg Kerobit<sup>®</sup> BHT,

10 63,5 mg Methoxyphenol und 126,8 mg Phenothiazin zur organischen Phase erfolgte die Abtrennung des Toluols durch Vakuumdestilla-tion bei einer Badtemperatur von 40°C.

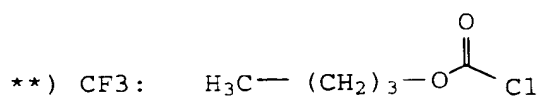
Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 7 zusammen-  
15 gefaßt.

Tabelle 7

| Bsp.  | Molverhältnis CF1*):CF3**) | Phasenverhalten      |
|-------|----------------------------|----------------------|
| 20 48 | 50:50                      | cr 40-48 n 150-152 i |
| 49    | 90:10                      | cr 38-48 n 109-113 i |



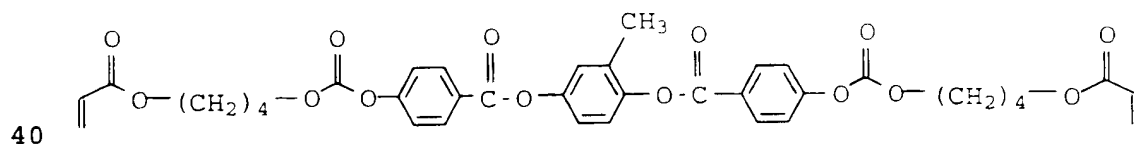
25



30

Die Mischungen der Beispiele 48 und 49 wurden chromatografisch analysiert. Dabei ergaben sich die in Tabelle 8 aufgeführten Mol-prozente der einzelnen Mischungskomponenten

35 a) (entspricht einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I)

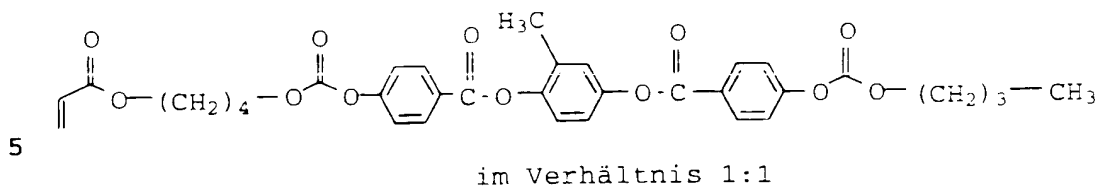


b) (entspricht einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel II)

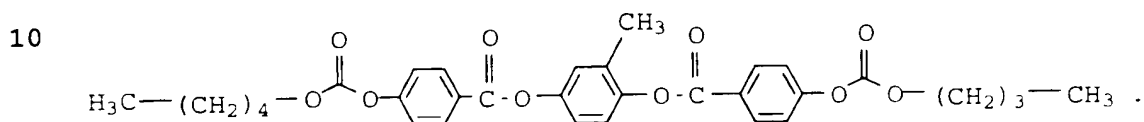
45



bzw.



c) (entspricht einer Verbindung der Formel III)



Als Vergleich sind zusätzlich die für die Komponenten a, b und c berechneten Molprozentage in Tabelle 8 aufgelistet, wie sie sich aus den Molverhältnissen der eingesetzten Chlorformiate CF1 und CF3 ableiten lassen.

Tabelle 8

| Komponente<br>(Mol-%) |           | Beispiel 48 | Beispiel 49 |
|-----------------------|-----------|-------------|-------------|
| a                     | bestimmt  | 28          | 78          |
|                       | berechnet | 25          | 81          |
| b                     | bestimmt  | 48          | 20          |
|                       | berechnet | 50 (2·25)   | 18 (2·9)    |
| c                     | bestimmt  | 24          | 2           |
|                       | berechnet | 25          | 2           |

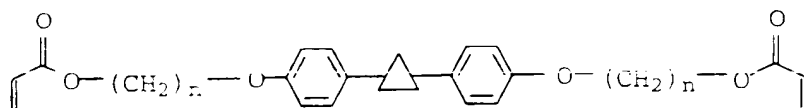
### 30 Mischungen:

Die Zahlenwerte in den nachstehenden Tabellen verstehen sich als Gew.-% der aufgeführten Mischungskomponenten.

35 Eine Spaltenüberschrift "Bsp. 6" bzw. "Bsp. 49" bedeutet beispielsweise, daß ein in der entsprechenden Spalte genauer spezifizierter Anteil des Produkts aus dem Herstellbeispiel 6 bzw. einer statistischen Mischung aus dem Herstellbeispiel 49 eingesetzt wurde.

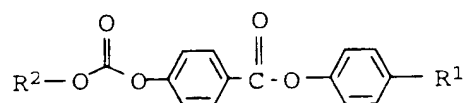
40

Bei den mit "Luc", "Irga" und "Daro" abgekürzten Mischungs-  
zusätzen handelt es sich um die kommerziell erhältlichen Photo-



|    |   |  |                                   |
|----|---|--|-----------------------------------|
| 5  | n |  | Abkürzungen                       |
|    | 4 |  | Bob<br>("Benzoyloxybenzol")       |
| 10 | 6 |  | Isosor<br>("Isosorbid")           |
| 15 | 4 |  | Etgly<br>("Ethylen glykol")       |
| 20 | 4 |  | Hexgly<br>("Hexamethylen glykol") |

25



|    |                                    |                                |                                 |
|----|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|    | R <sup>1</sup>                     | R <sup>2</sup>                 | Abkürzung                       |
|    | -OCH <sub>3</sub>                  | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Bumeox ("Butylmethoxy")         |
| 30 | -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  |                                | Vicoxet ("Vinylcarboxylethyl")  |
|    | -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |                                | Vicoxbu ("Vinylcarboxylbutyl")  |
|    | -COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |                                | Vicoxhe ("Vinylcarboxylhexyl")  |
| 35 | -OCH <sub>3</sub>                  |                                | Vimeox ("Vinylmethoxy")         |
|    | -OCH <sub>3</sub>                  |                                | Mevimeox ("Methylvinylmethoxy") |
|    | -COCH <sub>3</sub>                 |                                | Vicame ("Vinylcarbonylmethyl")  |
| 40 | -COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |                                | Vicaet ("Vinylcarbonylethyl")   |

Tabelle 9

|    | Mischung | Bsp.2 | Bsp.6 | Bsp.18 | Bob  | Phasenverhalten      |
|----|----------|-------|-------|--------|------|----------------------|
| 5  | 1        | 85.1  |       |        | 14.9 | cr 31-64 n 130-138 i |
|    | 2        | 68.2  |       |        | 31.8 | cr 32-58 n 110-114 i |
|    | 3        | 48.8  |       |        | 51.2 | cr 32-42 n 89-95 i   |
|    | 4        | 38.0  |       |        | 62.0 | cr 31-46 n 67-71 i   |
|    | 5        | 26.4  |       |        | 73.6 | cr 32-48 n 70-74 i   |
| 10 | 6        |       | 85.4  |        | 14.6 | cr 40-67 n 107-111 i |
|    | 7        |       | 68.7  |        | 31.3 | cr 40-54 n 91-96 i   |
|    | 8        |       | 49.3  |        | 50.7 | cr 35-46 n 72-77 i   |
|    | 9        | 82.9  |       | 17.1   |      | s 56-64 n 140-142 i  |
|    | 10       | 64.5  |       | 35.5   |      | s 46-58 n 116-119 i  |
|    | 11       | 54.8  |       | 45.2   |      | s 46-51 n 98-104 i   |
|    | 12       | 44.7  |       | 55.3   |      | s 46-49 n 76-80 i    |

15 Tabelle 10

|    | Mischung | Bsp.45 | Bsp.23 | Bsp.30 | Isosor | Bumeox | Luc | Phasenverhalten                     |
|----|----------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|-------------------------------------|
| 20 | 13       | 89.2   | 10.8   |        |        |        |     | s 39-40 n 113-119 i                 |
|    | 14       | 79.4   | 20.6   |        |        |        |     | n 103-105 i                         |
|    | 15       | 52.4   | 47.6   |        |        |        |     | n 52-55 i                           |
|    | 16       | 41.5   | 58.5   |        |        |        |     | n 58-61 i                           |
|    | 17       | 29.3   | 70.7   |        |        |        |     | n 52-55 i                           |
|    | 18       | 28.2   | 39.7   | 32.1   |        |        |     | n 62-63 i                           |
|    | 19       | 27.4   | 21.2   | 51.4   |        |        |     | n 68-69 i                           |
| 25 | 20       | 58.2   |        |        |        | 41.8   |     | s 49-50 n 93-94 i                   |
|    | 21       | 30.4   | 55.1   |        |        | 14.5   |     | n 53-55 i                           |
|    | 22       | 81.3   | 9.8    |        | 8.9    |        |     | s 40-41 ch 85-93 i                  |
|    | 23       | 74.5   | 19.3   |        | 6.2    |        |     | ch 78 i                             |
|    | 24       | 72.9   | 18.9   |        | 6.1    |        | 2.1 | ch 68 i                             |
|    | 25       | 72.0   | 18.6   |        | 9.4    |        |     | ch 69-79 i; $\lambda(\perp)=546$ nm |
|    | 26       | 72.0   | 18.7   |        | 7.3    |        | 2.0 | ch 75 i                             |
| 30 | 27       | 71.5   | 18.5   |        | 10.0   |        |     | ch 75-80 i                          |
|    | 28       | 70.2   | 18.2   |        | 9.2    |        | 2.4 | ch 60 i; $\lambda(\perp)=563$ nm    |
|    | 29       | 69.8   | 18.1   |        | 9.7    |        | 2.4 | ch 67-73 i; $\lambda(\perp)=527$ nm |
|    | 30       | 38.4   | 54.1   |        | 7.5    |        |     | ch 41-46 i                          |
|    | 31       | 37.4   | 52.8   |        | 7.3    |        | 2.5 | ch 31 i                             |
|    | 32       | 94.4   |        |        | 5.6    |        |     | s 48 ch 112-118 i                   |
|    | 33       | 92.1   |        |        | 5.4    |        | 2.5 | s 56 ch 113-118 i                   |

Tabelle 11

|    | Mischung | Bsp.48 | Bsp.6 | Bsp.18 | Bsp.23 | Isosor | Irga | Luc | Toluol | Phasenverhalten  |
|----|----------|--------|-------|--------|--------|--------|------|-----|--------|--|
| 5  | 34       | 72.2   |       | 27.8   |        |        |      |     |        | n 116-119 i  |
|    | 35       | 62.6   |       | 37.4   |        |        |      |     |        | n 98-104 i   |
|    | 36       | 52.7   |       | 47.3   |        |        |      |     |        | n 93-98 i  |
|    | 37       | 42.6   |       | 57.4   |        |        |      |     |        | n 76-81 i  |
|    | 38       | 57.9   |       | 34.7   |        | 7.4    |      |     |        | ch 84-87 i   |
| 10 | 39       | 55.7   |       | 33.3   |        | 7.1    | 3.9  |     |        | rot-grün   |
|    | 40       | 55.0   |       | 32.9   |        | 8.3    | 3.8  |     |        | grün-blau  |
|    | 41       | 86.0   |       |        | 14.0   |        |      |     |        | n 117-123 i  |
|    | 42       | 69.7   |       |        | 30.3   |        |      |     |        | n 98-102 i   |
|    | 43       | 50.6   |       |        | 49.4   |        |      |     |        | n 75-79 i  |
| 15 | 44       | 45.2   |       |        | 54.8   |        |      |     |        | n 70-73 i  |
|    | 45       | 39.7   |       |        | 60.3   |        |      |     |        | n 64 i   |
|    | 46       | 23.5   |       |        | 76.5   |        |      |     |        | n 43-48 i  |
|    | 47       | 45.3   | 25.1  |        | 29.6   |        |      |     |        | n 100-104 i  |
|    | 48       | 41.4   | 23.0  |        | 27.1   | 8.5    |      |     |        | ch 78-87 i   |
| 20 | 49       | 46.8   |       |        | 45.8   | 7.4    |      |     |        | ch 55-67 i   |
|    | 50       | 45.7   |       |        | 44.6   | 7.2    |      | 2.5 |        | ch 47 i  |
|    | 51       | 45.0   |       |        | 44.0   | 7.1    |      | 2.4 | 1.5    | ch 48 i; $\lambda(\perp)=555$ nm;<br>Fließviskosität: 3 Pa·s |
|    | 52       | 43.3   |       |        | 49.2   | 7.5    |      |     |        | ch 56-64 i; $\lambda(\perp)=539$ nm                          |
|    | 53       | 41.8   |       |        | 50.6   | 7.6    |      |     |        | ch 53-60 i   |
|    | 54       | 40.8   |       |        | 49.4   | 7.4    |      | 2.4 |        | ch 42-51 i; $\lambda(\perp)=572$ nm                          |

Tabelle 12

|    | Mischung | Bsp.48 | Bsp.23 | Bsp.24 | Bsp.38 | Isosor | Bob  | Luc | Phasenverhalten                         |
|----|----------|--------|--------|--------|--------|--------|------|-----|---|
| 25 | 55       | 87.6   | 5.1    |        | 7.3    |        |      |     | n 109-115 i                             |
|    | 56       | 86.9   | 7.7    |        | 5.4    |        |      |     | n 110-117 i                             |
|    | 57       | 62.7   | 28.6   |        | 8.7    |        |      |     | n 72-76 i                               |
|    | 58       | 54.5   | 26.6   |        | 18.9   |        |      |     | n 44-50 i                               |
|    | 59       | 52.4   | 38.5   |        | 9.1    |        |      |     | n 60-66 i                               |
| 30 | 60       | 58.0   | 26.5   |        | 8.1    | 7.4    |      |     | ch 49-55 i                              |
|    | 61       | 44.5   | 43.5   |        | 4.4    | 7.6    |      |     | ch 46-53 i                              |
|    | 62       | 43.4   | 42.4   |        | 4.3    | 7.5    |      | 2.4 | ch 35 i                                 |
|    | 63       | 82.7   |        | 17.3   |        |        |      |     | n 114-119 i                             |
|    | 64       | 65.6   |        | 34.4   |        |        |      |     | n 88-93 i                               |
| 35 | 65       | 46.2   |        | 53.8   |        |        |      |     | n 59-65 i                               |
|    | 66       | 34.7   |        | 65.3   |        |        |      |     | n 42-49 i                               |
|    | 67       | 98.0   |        |        | 2.0    |        |      |     | n 127-132 i                             |
|    | 68       | 84.8   |        |        | 15.2   |        |      |     | n 81-95 i                               |
|    | 69       | 78.2   |        |        | 21.8   |        |      |     | n 65-76 i;<br>Fließviskosität: 3 Pa·s   |
| 40 | 70       | 70.6   |        |        | 29.4   |        |      |     | n 41-50 i;<br>Fließviskosität: 1.3 Pa·s |
|    | 71       | 84.1   |        |        |        |        | 15.9 |     | cr 31-54 n 120-130 i                    |
|    | 72       | 66.4   |        |        |        |        | 33.6 |     | cr 31-61 n 100-109 i                    |
|    | 73       | 46.1   |        |        |        |        | 51.7 |     | cr 31-61 n 100-109 i                    |

Tabelle 13

|    | Mischung | Bsp.<br>49 | Bsp.<br>23 | Bsp.<br>38 | Bsp.<br>43 | Isosor | Daro | Luc | Toluol | Xylol | Phasenverhalten  |
|----|----------|------------|------------|------------|------------|--------|------|-----|--------|-------|--|
| 5  | 75       | 88.9       | 10.1       |            |            |        |      |     |        |       | n 97-99 i;<br>Fließviskosität: 9 Pa·s                        |
|    | 76       | 70.4       | 29.6       |            |            |        |      |     |        |       | n 79-83 i;<br>Fließviskosität: 5 Pa·s                        |
|    | 77       | 50.0       | 50.0       |            |            |        |      |     |        |       | n 60-62 i;<br>Fließviskosität: 3 Pa·s                        |
| 10 | 78       | 24.3       | 75.7       |            |            |        |      |     |        |       | n 36-42 i;<br>Fließviskosität: 2 Pa·s                        |
|    | 79       | 73.7       | 15.4       | 10.9       |            |        |      |     |        |       | n 59-64 i  |
|    | 80       | 73.2       | 20.2       | 6.6        |            |        |      |     |        |       | n 65-70 i  |
| 15 | 81       | 72.1       | 22.6       | 5.3        |            |        |      |     |        |       | n 68-72 i  |
|    | 82       | 66.5       | 27.7       |            |            | 5.8    |      |     |        |       | ch 67-72 i; rot-grün   |
|    | 83       | 65.7       | 27.3       |            |            | 7.0    |      |     |        |       | ch 63-69 i; rot-grün   |
| 20 | 84       | 65.9       | 27.4       |            |            | 6.7    |      |     |        |       | ch 65 i  |
|    | 85       | 64.6       | 26.9       |            |            | 9.5    |      |     |        |       | ch 57 i  |
|    | 86       | 47.9       | 44.8       |            |            | 7.3    |      |     |        |       | ch 46-54 i   |
| 25 | 87       | 63.0       | 26.2       |            |            | 6.4    |      | 2.4 |        | 2.0   | ch 57 i; $\lambda(\perp)=704$ nm                             |
|    | 88       | 61.2       | 25.5       |            |            | 8.0    |      | 2.4 | 2.9    |       | ch 50 i; $\lambda(\perp)=533$ nm;<br>Fließviskosität: 3 Pa·s |
|    | 89       | 61.3       | 25.5       |            |            | 8.0    | 3.7  |     | 1.5    |       | ch 42 i; $\lambda(\perp)=533$ nm;<br>Fließviskosität: 3 Pa·s |
|    | 90       | 60.8       | 25.3       |            | 3.5        | 8.0    | 2.4  |     |        |       | ch 44 i  |

Tabelle 14

|    | Mischung | Bsp.49 | Bsp.24 | Bsp.28 | Bsp.29 | Bsp.31 | Bsp.32 | Bsp.33 | Phasenverhalten                           |
|----|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| 25 | 91       | 86.7   | 13.3   |        |        |        |        |        | n 95-99 i                                 |
|    | 92       | 71.4   | 28.6   |        |        |        |        |        | n 75-80 i                                 |
|    | 93       | 52.6   | 47.3   |        |        |        |        |        | n 54-76 i                                 |
| 30 | 94       | 29.4   | 70.6   |        |        |        |        |        | n 29-32 i                                 |
|    | 95       | 86.2   |        | 13.8   |        |        |        |        | n 106-121 i                               |
|    | 96       | 69.0   |        | 31.0   |        |        |        |        | n 92-106 i                                |
| 35 | 97       | 49.7   |        | 50.3   |        |        |        |        | cr 52 n 77-92 i                           |
|    | 98       | 85.2   |        |        | 14.8   |        |        |        | n 106-119 i                               |
|    | 99       | 77.6   |        |        | 22.4   |        |        |        | n 99-104 i;<br>Fließviskosität: 10.6 Pa·s |
| 40 | 100      | 68.3   |        |        | 31.7   |        |        |        | n 98-112 i                                |
|    | 101      | 58.1   |        |        | 41.9   |        |        |        | n 85-87 i;<br>Fließviskosität: 10.6 Pa·s  |
|    | 102      | 48.9   |        |        | 51.1   |        |        |        | n 88-101 i                                |
| 45 | 103      | 37.2   |        |        | 62.8   |        |        |        | n 72-75 i                                 |
|    | 104      | 84.3   |        |        |        | 15.7   |        |        | n 102-104 i                               |
|    | 105      | 63.6   |        |        |        | 36.4   |        |        | n 69-72 i                                 |
| 50 | 106      | 40.7   |        |        |        | 59.3   |        |        | n 34-55 i                                 |
|    | 107      | 78.7   |        |        |        |        | 21.3   |        | n 98-103 i                                |
|    | 108      | 66.6   |        |        |        |        | 33.4   |        | n 79-83 i                                 |

Tabelle 15

|    | Mischung | Bsp.<br>49 | Bsp.<br>34 | Bsp.<br>35 | Bsp.<br>36 | Bsp.<br>37 | Bsp.<br>38 | Bsp.<br>39 | Bsp.<br>40 | Phasenverhalten                            |
|----|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| 5  | 111      | 81.2       | 19.8       |            |            |            |            |            |            | n 91-93 i                                  |
|    | 112      | 65.6       | 34.4       |            |            |            |            |            |            | n 69-73 i                                  |
|    | 113      | 40.9       | 59.1       |            |            |            |            |            |            | n 36-38 i                                  |
|    | 114      | 80.8       |            | 19.2       |            |            |            |            |            | n 89-92 i                                  |
|    | 115      | 58.3       |            | 41.2       |            |            |            |            |            | n 55-61 i                                  |
| 10 | 116      | 79.8       |            |            | 20.2       |            |            |            |            | n 103-106 i;<br>Fließviskosität: 15.7 Pa·s |
|    | 117      | 73.7       |            |            | 26.3       |            |            |            |            | n 87-90 i;<br>Fließviskosität: 11.7 Pa·s   |
|    | 118      | 50.8       |            |            | 49.2       |            |            |            |            | n 67-69 i;<br>Fließviskosität: 10.6 Pa·s   |
|    | 119      | 81.1       |            |            |            | 18.9       |            |            |            | n 97-100 i                                 |
| 15 | 120      | 59.0       |            |            |            | 41.0       |            |            |            | n 74-77 i                                  |
|    | 121      | 40.4       |            |            |            | 59.6       |            |            |            | n 53-57 i                                  |
|    | 122      | 95.8       |            |            |            |            | 4.2        |            |            | n 96-99 i                                  |
|    | 123      | 75.2       |            |            |            |            | 24.8       |            |            | n 34-43 i;<br>Fließviskosität: 1.3 Pa·s    |
|    | 124      | 79.1       |            |            |            |            |            | 20.9       |            | n 68-70 i                                  |
| 20 | 125      | 76.2       |            |            |            |            |            |            | 23.8       | n 59-65 i                                  |

Tabelle 16

|    | Mischung | Bsp.49 | Etgly | Hexgly | Vicoxet | Vicoxbu | Vicoxhe | Vimeox | Phasenverhalten   |
|----|----------|--------|-------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------------|
| 25 | 126      | 82.8   | 17.2  |        |         |         |         |        | n 75-81 i         |
|    | 127      | 77.3   |       | 22.7   |         |         |         |        | n 67-73 i         |
|    | 128      | 80.0   |       |        | 20.0    |         |         |        | n 109-111 i       |
|    | 129      | 75.0   |       |        | 25.0    |         |         |        | n 91-93 i         |
|    | 130      | 59.3   |       |        | 40.7    |         |         |        | n 97-100 i        |
| 30 | 131      | 57.4   |       |        | 42.6    |         |         |        | n 69-72 i         |
|    | 132      | 47.7   |       |        | 52.3    |         |         |        | n 92-95 i         |
|    | 133      | 43.6   |       |        | 56.4    |         |         |        | n 56-59 i         |
|    | 134      | 80.8   |       |        |         | 19.2    |         |        | n 101-103 i       |
|    | 135      | 59.3   |       |        |         | 40.7    |         |        | n 79-82 i         |
| 35 | 136      | 38.0   |       |        |         | 62.0    |         |        | n 56-58 i         |
|    | 137      | 79.5   |       |        |         |         | 20.5    |        | n 99-101 i        |
|    | 138      | 59.9   |       |        |         |         | 40.1    |        | n 68-71 i         |
|    | 139      | 89.4   |       |        |         |         |         | 10.6   | n 112-115 i       |
|    | 140      | 76.0   |       |        |         |         |         | 24.0   | n 108-119 i       |
| 40 | 141      | 58.4   |       |        |         |         |         | 41.6   | cr 57 n 105-117 i |



Tabelle 17

|    | Mischung | Bsp.49 | Mevimeox | Vicame | Vicaet | Vicabu | Vinon | Phasenverhalten   |
|----|----------|--------|----------|--------|--------|--------|-------|-------------------|
| 5  | 142      | 89.0   | 11.0     |        |        |        |       | n 111-124 i       |
|    | 143      | 75.1   | 24.9     |        |        |        |       | n 103-115 i       |
|    | 144      | 57.3   | 42.7     |        |        |        |       | cr 55 n 91-102 i  |
|    | 145      | 89.0   |          | 11.0   |        |        |       | n 115-133 i       |
|    | 146      | 75.3   |          | 24.7   |        |        |       | n 119-132 i       |
| 10 | 147      | 57.6   |          | 42.4   |        |        |       | n 118-131 i       |
|    | 148      | 88.6   |          |        | 11.4   |        |       | n 120-130 i       |
|    | 149      | 74.5   |          |        | 25.5   |        |       | n 123-131 i       |
|    | 150      | 56.5   |          |        | 43.5   |        |       | n 130-135 i       |
|    | 151      | 88.7   |          |        |        | 11.3   |       | n 114-126 i       |
|    | 152      | 74.6   |          |        |        | 25.4   |       | n 110-121 i       |
|    | 153      | 56.6   |          |        |        | 43.4   |       | cr 58 n 111-119 i |
|    | 154      | 86.5   |          |        |        |        | 13.5  | n 82-106 i        |

15

20

25

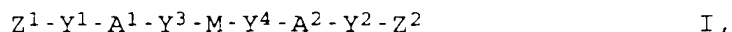
30

35

40

## Patentansprüche

1. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der all-  
gemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

$Z^1, Z^2$  Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

15

$Y^1 - Y^4$  chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,

20

$A^1, A^2$  Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nicht-benachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

25

M eine mesogene Gruppe,

R  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

30

2. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1, in denen mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$  -O-CO-O- bedeutet.

35

3. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, in denen die mesogene Gruppe M für eine Gruppe der Formel Ia



40

steht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder

## 49

$Y^5$  Reste der Definition von  $Y^1 - Y^4$  oder  $-O-CH_2-$ ,  
 $-CH_2-O-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$  oder  $-N=N-$ ,

$r$  0, 1, 2 oder 3,

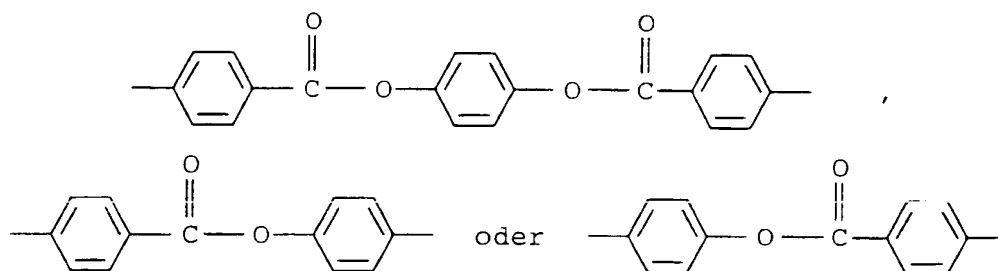
5

wobei die Reste  $T$  und  $Y^5$  im Falle  $r > 0$  gleich oder verschieden sein können.

4. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die mesogene Gruppe  $M$  eine Gruppe der folgenden Formeln

10

15



20

bedeutet, wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

- $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_1-C_{20}$ -Mono-alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl-carbonyloxy,  $C_1-C_{20}$ -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy und Nitro.

25

5. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Restepaare  $Z^1$  und  $Z^2$ ,  $Y^1$  und  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  sowie  $A^1$  und  $A^2$  jeweils gleich sind.

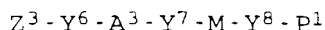
30

6. Flüssigkristallzusammensetzungen, enthaltend

35

- a) mindestens eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 ggf. in Mischung mit  
 b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II

40



II,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

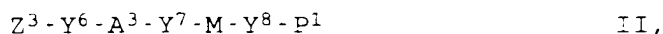
## 50

- 5  $Y^6 - Y^8$  chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^7$  und  $Y^8$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
- 10  $A^3$  Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- 15  $P^1$  Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Acyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder
- 20 durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- und/oder
- 25 c) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel III
- $$P^2-Y^9-M-Y^{10}-P^3 \quad \text{III,}$$
- in der die Variablen folgende Bedeutung haben:
- 30  $P^2, P^3$  Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Acyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder
- 35 durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- 40  $Y^9, Y^{10}$  chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^9$  und  $Y^{10}$  -O-CO-O-,

wobei die mesogenen Gruppen M der Formeln I, II und III gleich oder verschieden voneinander sein können.

7. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel II

5



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10  $Z^3$  Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
- 15  $Y^6 - Y^8$  chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^7$  und  $Y^8$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
- 20  $A^3$  Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- 25  $p^1$  Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_1-C_{30}$ -Acyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei  $C_1-C_6$ -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder
- 30 durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

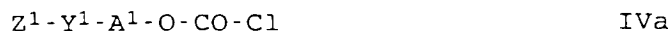
35 8. Flüssigkristallzusammensetzung, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen der Formeln I, II und III gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und eine oder mehrere chirale Verbindungen.

40 9. Flüssigkristallzusammensetzung gemäß Anspruch 6, enthaltend die Komponenten a), b) und c) in einem molaren Anteil an der Gesamtmenge der besagten Komponenten von

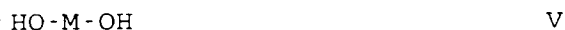
a) 1 bis 98 mol-%,

mit der Maßgabe, daß die Summe der mol-% der Komponenten 100 mol-% ergibt.

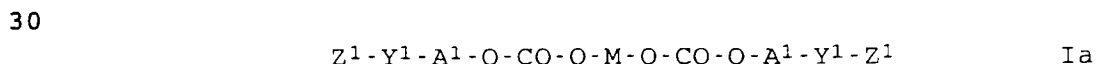
10. Flüssigkristallzusammensetzung gemäß Anspruch 8, enthaltend die Komponenten a), b) und c) in einem Anteil von 60 bis 99,999 Gew.-% und die chirale Verbindung oder die chiralen Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a), b) und c), sowie der chiralen Verbindungen oder den chiralen Verbindungen, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gew.-% der Verbindungen 100 Gew.-% ergibt.
- 10 11. Flüssigkristallzusammensetzung, enthaltend 10 bis 100 Gew.-% der polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen I, I und II und/oder III gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, 0 bis 90 Gew.-% weiterer Monomere und 0 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer chiraler Verbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkristallzusammensetzung.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung von polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I aus Anspruch 1, in welchen beide Variablen Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> zugleich -O-CO-O- sind, oder Mischungen aus diesen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Chlorformiate der Formel IVa



- 25 mit einem oder mehreren Mesogendiolen der Formel V



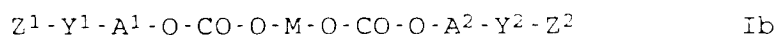
zur symmetrischen Verbindung der Formel Ia



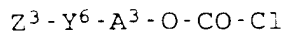
- oder in einem ersten Schritt ein Chlorformiat der Formel IVa sowie in einem zweiten Schritt ein Chlorformiat der Formel IVb
- 35



- mit einem Mesogendiol der Formel V zur unsymmetrischen Verbindung Ib
- 40

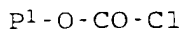


13. Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel II aus Anspruch 6 bzw. 7, in welchen beide Variablen  $Y^7$  und  $Y^8$  zugleich  $-O-CO-O-$  sind, oder Mischungen aus diesen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt ein Chlorformiat der Formel IVc



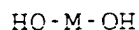
IVc

bzw. ein Chlorformiat der Formel VI



VI

und in einem zweiten Schritt ein Chlorformiat der Formel VI bzw. ein Chlorformiat der Formel IVc mit einem oder mehreren Mesogendiolen der Formel V



V

umsetzt.

20

14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer organischen und/oder anorganischen Base durchführt.
15. Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 oder Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß Anspruch 6 und gewünschtenfalls weitere polymerisierbare Verbindungen und chirale Verbindungen auf ein Substrat aufbringt, in an sich bekannter Weise eine flüssigkristalline Orientierung herbeiführt und dann die auf das Substrat aufgebrachten Verbindungen polymerisiert.
16. Beschichtete Gegenstände, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15.
17. Verwendung der polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 sowie der Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 6 und 8 bis 11 für die Herstellung optischer Anzeigegeräte.

19. Cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel, enthaltend Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11.

5 20. Pigmente, dadurch erhältlich, daß man Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11 der Polymerisation unterwirft und die polymere Masse danach auf Pigment-Teilchengröße zerkleinert.

10

15

20

25

30

35

40

45



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |   |   |
|--|---|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation 6:</b><br><b>C07C 69/96, C09K 19/20, 19/38,</b><br><b>C09D 5/00</b>  | <b>A3</b>   | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/00600</b><br><b>(43) Internationales</b><br><b>Veröffentlichungsdatum:</b> 9. Januar 1997 (09.01.97) |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/03756<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. August 1996 (26.08.96)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>195 32 408.0 1. September 1995 (01.09.95) DE<br><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK-<br>TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen<br>(DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MEYER, Frank<br>[DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE).<br>SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse<br>1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz<br>[DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal<br>(DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm<br>6, D-68163 Mannheim (DE).<br><br><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>D-67056 Ludwigshafen (DE). | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, KR, US, europäisches Patent<br>(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,<br>MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2(a) zugelassenen<br/>Frist auf Antrag des Anmelders.<br/>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche<br/>zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls<br/>Änderungen eintreffen.</i><br><br><b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen-</b><br><b>berichts:</b> 27. Februar 1997 (27.02.97) |   |

**(54) Title:** POLYMERIZABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS**(54) Bezeichnung:** POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN**(57) Abstract**

The invention concerns polymerizable liquid-crystalline compounds of the general formula (I)  $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$  in which the variables have the following meanings:  $Z^1, Z^2$  are radicals with reactive groups which can bring about polymerization;  $Y^1 - Y^4$  are a chemical single bond, oxygen, sulphur, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-, at least one of the groups  $Y^3$  and  $Y^4$  meaning -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-;  $A^1, A^2$  are  $C_2-C_{30}$  spacers in which the carbon chain can be interrupted by oxygen in the ether function, sulphur in the thioetherfunction or by non-adjacent imino or  $C_1-C_4$  alkylimino groups; M is a mesogenic group; and R is  $C_1-C_4$  alkyl. The compounds and compositions containing them are distinguished by advantageous liquid-crystalline phase temperature ranges and can be used in optical display units and cholesteric liquid-crystalline colouring agents.

**(57) Zusammenfassung**

Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel (I):  $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ , in der die Variablen folgende Bedeutung haben:  $Z^1, Z^2$  Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,  $Y^1 - Y^4$  chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet.  $A^1, A^2$  Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, M eine mesogene Gruppe, R  $C_1-C_4$ -Alkyl. Die Verbindungen und Zusammensetzungen, welche diese enthalten, zeichnen sich durch günstige flüssigkristalline Phasentemperaturbereiche aus und können in optischen Anzeigegeräten und in cholesterisch flüssigkristallinen Farbmitteln verwendet werden.

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

|    |                          |    |                                       |    |                          |
|----|--------------------------|----|---------------------------------------|----|--------------------------|
| AM | Armenia                  | GB | United Kingdom                        | MW | Malawi                   |
| AT | Austria                  | GE | Georgia                               | MX | Mexico                   |
| AU | Australia                | GN | Guinea                                | NE | Niger                    |
| BB | Barbados                 | GR | Greece                                | NL | Netherlands              |
| BE | Belgium                  | HU | Hungary                               | NO | Norway                   |
| BF | Burkina Faso             | IE | Ireland                               | NZ | New Zealand              |
| BG | Bulgaria                 | IT | Italy                                 | PL | Poland                   |
| BJ | Benin                    | JP | Japan                                 | PT | Portugal                 |
| BR | Brazil                   | KE | Kenya                                 | RO | Romania                  |
| BY | Belarus                  | KG | Kyrgyzstan                            | RU | Russian Federation       |
| CA | Canada                   | KP | Democratic People's Republic of Korea | SD | Sudan                    |
| CF | Central African Republic | KR | Republic of Korea                     | SE | Sweden                   |
| CG | Congo                    | KZ | Kazakhstan                            | SG | Singapore                |
| CH | Switzerland              | LI | Liechtenstein                         | SI | Slovenia                 |
| CI | Côte d'Ivoire            | LK | Sri Lanka                             | SK | Slovakia                 |
| CM | Cameroon                 | LR | Liberia                               | SN | Senegal                  |
| CN | China                    |    |                                       | SZ | Swaziland                |
| CU | Cuba                     |    |                                       |    |                          |
| DK | Denmark                  | MC | Monaco                                | TT | Trinidad and Tobago      |
| EE | Estonia                  | MD | Republic of Moldova                   | UA | Ukraine                  |
| ES | Spain                    | MG | Madagascar                            | UG | Uganda                   |
| FI | Finland                  | ML | Mali                                  | US | United States of America |
| FR | France                   | MN | Mongolia                              | UZ | Uzbekistan               |
| GA | Gabon                    | MR | Mauritania                            | VN | Viet Nam                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter      nal Application No  
PCT/EP 96/03756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6    C07C69/96    C09K19/20    C09K19/38    C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6    C09K    C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                      | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | FR,A,2 609 999 (PPG INDUSREIES) 29 July 1988<br>see page 1, line 4 - line 34<br>---                     | 7                     |
| A          | EP,A,0 643 121 (PHILIPS ELECTRONICS) 15 March 1995<br>see claims; figure 2<br>---                       | 1,3,4,6               |
| A,P        | DE,A,44 08 170 (BASF AG) 14 September 1995<br>cited in the application<br>see the whole document<br>--- | 1,3,4                 |
| A          | DE,A,44 05 316 (BASF AG) 24 August 1995<br>see the whole document<br>---                                | 1,3                   |
| A          | DE,A,42 26 994 (SIEMENS AG) 17 February 1994<br>see the whole document<br>---                           | 1,3,4                 |
| -/--       |   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

December 1996

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/EP 96/03756

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages      | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | <p>WO,A,94 08268 (MERCK PATENT GMBH) 14 April 1994<br/> see examples 1-8<br/> -----</p> | 1,3                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No

PCT/EP 96/03756

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                      | Publication<br>date              |
|---|---------------------|---|----------------------------------|
| FR-A-2609999                              | 29-07-88            | NONE  |                                  |
| EP-A-643121                               | 15-03-95            | BE-A- 1007485<br>JP-A- 7168148                  | 11-07-95<br>04-07-95             |
| DE-A-4408170                              | 14-09-95            | WO-A- 9524455                                   | 14-09-95                         |
| DE-A-4405316                              | 24-08-95            | WO-A- 9522586                                   | 24-08-95                         |
| DE-A-4226994                              | 17-02-94            | NONE  |                                  |
| WO-A-9408268                              | 14-04-94            | EP-A- 0615630<br>JP-T- 7501850<br>US-A- 5543075 | 21-09-94<br>23-02-95<br>06-08-96 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/03756

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C69/96 C09K19/20 C09K19/38 C09D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C09K C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile        | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | FR,A,2 609 999 (PPG INDUSTRIES) 29.Juli 1988<br>siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 34<br>---                  | 7                  |
| A          | EP,A,0 643 121 (PHILIPS ELECTRONICS)<br>15.März 1995<br>siehe Ansprüche; Abbildung 2<br>---               | 1,3,4,6            |
| A,P        | DE,A,44 08 170 (BASF AG) 14.September 1995<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>--- | 1,3,4              |
| A          | DE,A,44 05 316 (BASF AG) 24.August 1995<br>siehe das ganze Dokument<br>---                                | 1,3                |
| A          | DE,A,42 26 994 (SIEMENS AG) 17.Februar 1994<br>siehe das ganze Dokument<br>---                            | 1,3,4              |
|            | ---<br>-/-  |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

11. Dezember 1996

04.01.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A         | WO,A,94 08268 (MERCK PATENT GMBH) 14.April<br>1994<br>siehe Beispiele 1-8<br>-----                 | 1,3                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03756

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie               | Datum der<br>Veröffentlichung    |
|--|-------------------------------|---|----------------------------------|
| FR-A-2609999                                       | 29-07-88                      | KEINE   |                                  |
| EP-A-643121  | 15-03-95                      | BE-A- 1007485<br>JP-A- 7168148                  | 11-07-95<br>04-07-95             |
| DE-A-4408170                                       | 14-09-95                      | WO-A- 9524455                                   | 14-09-95                         |
| DE-A-4405316                                       | 24-08-95                      | WO-A- 9522586                                   | 24-08-95                         |
| DE-A-4226994                                       | 17-02-94                      | KEINE   |                                  |
| WO-A-9408268                                       | 14-04-94                      | EP-A- 0615630<br>JP-T- 7501850<br>US-A- 5543075 | 21-09-94<br>23-02-95<br>06-08-96 |